

**Modellkomplexe  
für Zwischenstufen Pd-katalysierter Reaktionen  
des Butadiens und Isoprens**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker  
GILBERT SCHENKER  
aus Gmunden/Österreich

1984







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546407\\_0065](https://archive.org/details/IA41546407_0065)

**Modellkomplexe  
für Zwischenstufen Pd-katalysierter Reaktionen  
des Butadiens und Isoprens**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker  
GILBERT SCHENKER  
aus Gmunden/Österreich

1984

Referent: Prof. Dr. G. Wilke  
Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke  
Datum der Disputation: 27. 11. 1984

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit vom März 1982 bis April 1984 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr unter der Leitung von Herrn Dr. P.W.Jolly ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G.Wilke, danke ich für sein Interesse, die Übernahme des Hauptreferates, sowie für die großzügig zur Experimentalarbeit gewährten Hilfsmittel.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P.W.Jolly für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge.



Für die spektroskopischen Messungen und die Hilfe bei der Interpretation der Spektren danke ich den Leitern der analytischen Abteilungen und ihren Mitarbeitern:

Dr. R. Benn ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie)

Dr. R. Mynott ( $^{13}\text{C}$ -NMR- u.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie)

Dr. K. Seevogel (IR-Spektroskopie)

Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie)

Dr. G. Schomburg (GC-Analytik u. PGC-Trennungen)

Herrn Prof. Dr. G. Snatzke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dipl.-Chem. T. Joswig danke ich für zahlreiche Anregungen und Hinweise.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Die vorliegende Textform habe ich mit Hilfe des Programms "Adjust" (Autoren: Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf der VAX 11/780-Rechenanlage des Instituts erstellt.



Meiner lieben Frau



Die Wissenschaft, richtig verstanden,  
heilt den Menschen von seinem Stolz;  
denn sie zeigt ihm seine Grenzen.

Albert Schweitzer



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Einleitung und Problemstellung                                                                                      | 1   |
| 2. Modellkomplexe zu Pd-katalysierten Dimerisierungen, Telomerisierungen und Cocyclisierungen von Butadien und Isopren | 13  |
| 2.1. $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe                                                  | 13  |
| 2.1.1. Darstellung                                                                                                     | 13  |
| 2.1.2. Spektroskopische Charakterisierung                                                                              | 14  |
| 2.1.3. Chemische Eigenschaften                                                                                         | 18  |
| 2.1.4. Diskussion                                                                                                      | 18  |
| 2.2. $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe                                       | 20  |
| 2.2.1. Darstellung                                                                                                     | 20  |
| 2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung                                                                              | 21  |
| 2.2.3. Chemische Eigenschaften                                                                                         | 26  |
| 2.2.4. Diskussion                                                                                                      | 26  |
| 2.3. cis- und trans-Bis(dialkylphosphinoethan)-1,4-divinylpalladacyclopentan-Komplexe                                  |     |
| 2.3.1. Darstellung                                                                                                     | 31  |
| 2.3.2. Spektroskopische Charakterisierung                                                                              | 32  |
| 2.3.3. Chemische Eigenschaften                                                                                         | 35  |
| 2.3.4. Diskussion                                                                                                      | 38  |
| 3. Modellkomplexe zur Pd-katalysierten Trimerisierung von Butadien                                                     | 43  |
| 3.1. $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$                                                          | 43  |
| 3.1.1. Darstellung                                                                                                     | 43  |
| 3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung                                                                              | 44  |
| 3.1.3. Chemische Eigenschaften                                                                                         | 47  |
| 3.1.4. Diskussion                                                                                                      | 48  |
| 3.2. Bis(dialkylphosphinoethan)Palladacyclotridecatiene                                                                | 52  |
| 3.2.1. Darstellung                                                                                                     | 52  |
| 3.2.2. Spektroskopische Charakterisierung                                                                              | 52  |
| 3.2.3. Chemische Eigenschaften                                                                                         | 54  |
| 3.2.4. Diskussion                                                                                                      | 55  |
| 4. Zusammenfassung                                                                                                     | 58  |
| 5. Experimenteller Teil                                                                                                | 62  |
| 6. Literaturverzeichnis                                                                                                | 125 |

## Inhalt des experimentellen Teils

|                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1. Darstellung und Reinigung der Edukte                                                                                                                                                                                                                   | 62  |
| 5.2. Spektroskopische Messungen                                                                                                                                                                                                                             | 64  |
| 5.3. Analysenverfahren                                                                                                                                                                                                                                      | 65  |
| 5.4. $[\text{PdL}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]\text{-}$ ,<br>$[\text{Pd}_2\text{L}_2(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]\text{-}$ und<br>$[\text{Pd}(\text{L-L})(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]\text{-Komplexe}$ | 67  |
| 5.4.1. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$                                                                                                                                          | 67  |
| 5.4.2. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O-Ph})_3\}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$                                                                                                                    | 68  |
| 5.4.3. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}\{\mu\text{-(}\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\}]_2$                                                                                                                                                          | 69  |
| 5.4.4. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}\{\mu\text{-(}\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\}]_2$                                                                                                                                                           | 70  |
| 5.4.5. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O-Ph})_3\}\{\mu\text{-(}\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\}]_2$                                                                                                                                    | 70  |
| 5.4.6. $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$                                                                                                                                                                                        | 71  |
| 5.5. $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{-Komplexe}$                                                                                                                                                                                 | 72  |
| 5.5.1. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ <u>18a</u>                                                                                                                                                          | 72  |
| 5.5.2. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ <u>18b</u>                                                                                                                                                         | 77  |
| 5.5.3. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ <u>18c</u>                                                                                                                                                                       | 80  |
| 5.5.4. Alternative Darstellungen                                                                                                                                                                                                                            | 83  |
| 5.6. $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]\text{-Komplexe}$                                                                                                                                                                      | 84  |
| 5.6.1. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16})]$ <u>21a</u>                                                                                                                                           | 84  |
| 5.6.2. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ <u>21b</u>                                                                                                                                               | 86  |
| 5.6.3. $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ <u>21c</u>                                                                                                                                                            | 89  |
| 5.6.4. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ <u>21d</u>                                                                                                                                                            | 94  |
| 5.6.5. $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ <u>21e</u>                                                                                                                                                            | 96  |
| 5.6.6. Alternative Darstellungen                                                                                                                                                                                                                            | 100 |

|         |                                                                                                                      |     |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.7.    | $[\text{Pd}\{\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PR}_2\}(\eta^1, \eta^1-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe    | 101 |
| 5.7.1.  | $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ <u>23a</u>                                        | 101 |
| 5.7.2.  | $[\text{Pd}(\text{dippe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ <u>23b</u>                                       | 106 |
| 5.7.3.  | Alternative Darstellungen                                                                                            | 108 |
| 5.8.    | $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^3-\text{C}_8\text{H}_{13})]^+(\text{PF}_6)^-$ <u>24</u>                                | 110 |
| 5.9.    | $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ <u>33</u>                                                   | 113 |
| 5.10.   | $[\text{Pd}\{\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PR}_2\}(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ -Komplexe | 117 |
| 5.10.1. | $[\text{Pd}(\text{dcpe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ <u>37a</u>                                     | 117 |
| 5.10.2. | $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ <u>37b</u>                                     | 119 |
| 5.10.3. | $[\text{Pd}(\text{dippe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ <u>37c</u>                                    | 121 |
| 5.11.   | $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_2(\eta^3, \eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ <u>31</u>                                   | 122 |

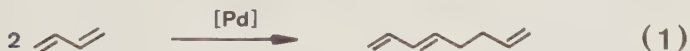
## Verzeichnis der Abkürzungen

|        |                                       |
|--------|---------------------------------------|
| br.    | breit                                 |
| d      | Dublett                               |
| dt     | in ein Dublett aufgespaltenes Triplet |
| dba    | Dibenzylidenaceton                    |
| dcpe   | 1,2-Bis(dicyclohexyl)phosphinoethan   |
| dippe  | 1,2-Bis(diisopropyl)phosphinoethan    |
| dmpe   | 1,2-Bis(dimethyl)phosphinoethan       |
| Et     | Ethyl                                 |
| GC     | Gaschromatographie                    |
| h      | Stunde                                |
| HV     | Hochvakuum                            |
| i      | iso-                                  |
| IR     | Infrarot                              |
| L      | Ligand                                |
| m      | Multiplet                             |
| M      | Übergangsmetall                       |
| Me     | Methyl                                |
| MG     | Molmasse                              |
| min    | Minute                                |
| MS     | Massenspektrometrie                   |
| NMR    | Nuclear Magnetic Resonance            |
| ÖV     | Ölpumpenvakuum                        |
| PGC    | Präparative Gaschromatographie        |
| Ph     | Phenyl                                |
| Pr     | Propyl                                |
| q      | Quartett                              |
| RT     | Raumtemperatur                        |
| s      | Singulett                             |
| t      | Triplet                               |
| THF    | Tetrahydrofuran                       |
| TMS    | Tetramethylsilan                      |
| überl. | überlagert                            |

## 1. Einleitung und Problemstellung

Mit der Entdeckung des WACKER-Prozesses im Jahre 1958 setzte auf dem Gebiet der Palladiumchemie eine stürmische Entwicklung ein, die durch die Entdeckung zahlreicher C-C-Verknüpfungsreaktionen geprägt war<sup>1,2)</sup>. Besonders intensiv studiert wurden die Pd-katalysierte Dimerisierung, Telomerisierung und Trimerisierung von 1,3-Dienen sowie die Cocyclisierung von 1,3-Dienen mit Heteroolefinen.

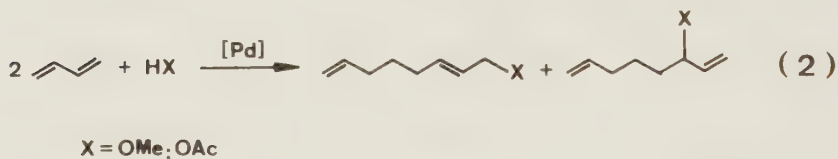
In Anwesenheit von Nucleophilen katalysieren Pd(O)-Komplexe wie  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-Maleinsäureanhydrid})]$  in aprotischen Lösungsmitteln die lineare Dimerisierung des Butadiens zu



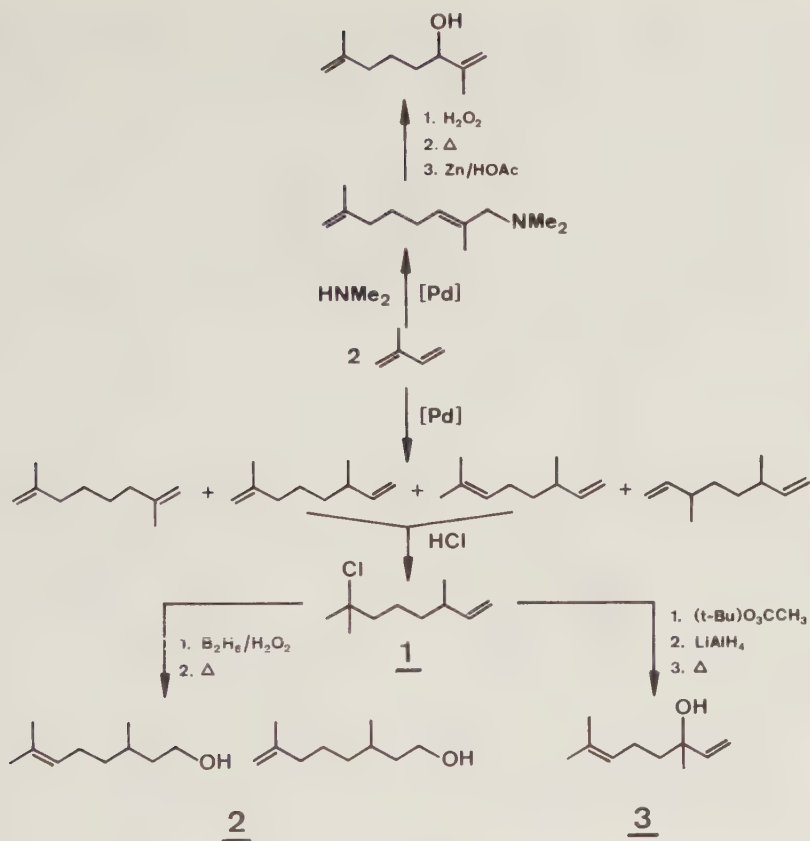
1,3,7-Octatrien<sup>3,4,5)</sup> (Gl. 1). Damit unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise von analogen nickelhaltigen Verbindungen, die Butadien in die cyclischen Produkte 1,5-Cyclooctadien, Vinylcyclohexen und 1,2-Divinylcyclobutan umwandeln.

1967 gelang es unabhängig voneinander SMUTNY<sup>6)</sup> sowie TAKAHASHI und HAGIHARA<sup>7)</sup> in einem Reaktionsschritt zwei Moleküle eines 1,3-Diens mit einem Molekül einer Säure, z.B. MeOH oder HOAc, zu verknüpfen, wobei 1-substituierte 2,7-Octadiene und (als Nebenprodukte) 3-substituierte 1,7-Octadiene gebildet wurden

(Gl. 2). Für diesen Reaktionstyp, einer Dimerisierung unter gleichzeitigem Einbau eines Nucleophils, wurde der Begriff der Telomerisierung aus dem Sprachgebrauch der organischen Polymer-Chemie übernommen. Inzwischen hat man die Telomerisierung zahlreicher 1,3-Diene und Nucleophile studiert, wobei sich Butadien als das reaktivste 1,3-Dien erwiesen hat.



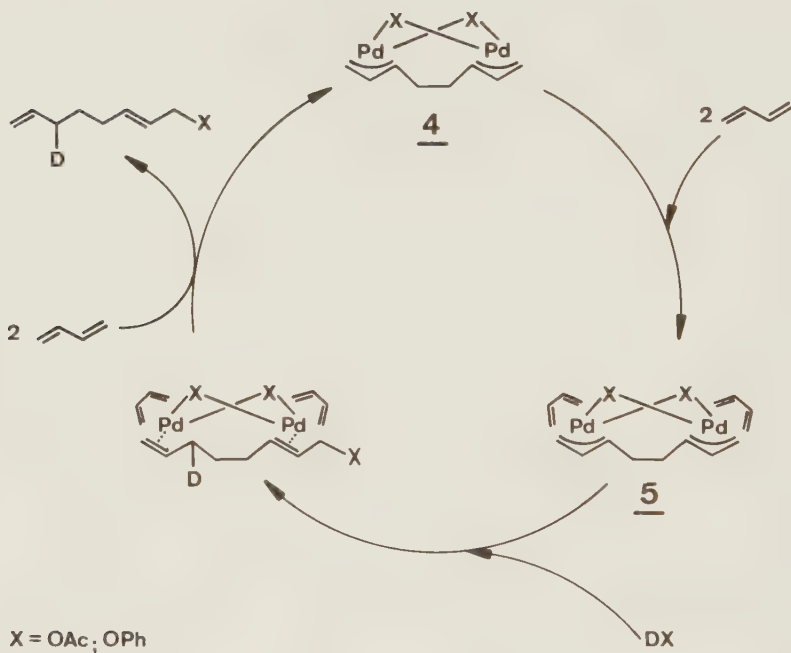
Entsprechende Untersuchungen mit Isopren zielten auf die regioselektive Dimerisierung bzw. Telomerisierung, um die in der Natur fast ausschließlich beobachtete Kopf-Schwanz-Verknüpfung von Isopreneinheiten bei der Terpensynthese synthetisch nachzuvollziehen. In der Regel erhielt man Gemische dimerer und telomerer Produkte. Eine Steuerung der Regioselektivität durch eine dem jeweiligen Synthesziel angemessene Wahl von Ligand, Lösungsmittel und Temperatur ist bis heute jedoch nur zum Teil erreicht. Dennoch sind Erfolge auf diesem Gebiet durch eine mehrstufige Arbeitstechnik erzielt worden. HECK konnte zum Beispiel zeigen, daß die Pd-katalysierte reduzierende Dimerisierung des Isoprens unter geeigneten Bedingungen überwiegend zu Kopf-Schwanz-Produkten führte, deren HCl-Addukt (1) sich zur Darstellung von Citronellol (2) und Linalool (3) nutzen ließ<sup>8)</sup>, während KEIM die bei der Telomerisierung von Isopren mit sekundären Aminen entstandenen Terpenamine in Terpenole überführt hat<sup>9)</sup> (Schema 1).



Schema 1

Obwohl sich Dimerisierung und Telomerisierungsreaktionen präparativ als sehr nützlich erwiesen haben und deren Produkte in zahlreichen Fällen als Vorstufen eleganter Naturstoffsynthesen verwendet wurden<sup>1,2,10</sup>, sind die der Katalyse zugrunde liegenden Mechanismen noch wenig untersucht. In der Literatur wurden bisher drei Vorschläge diskutiert.

KEIM hat einen bimetallic Mechanismus formuliert, der einen synergistischen Effekt zweier Pd-Atome beinhaltet

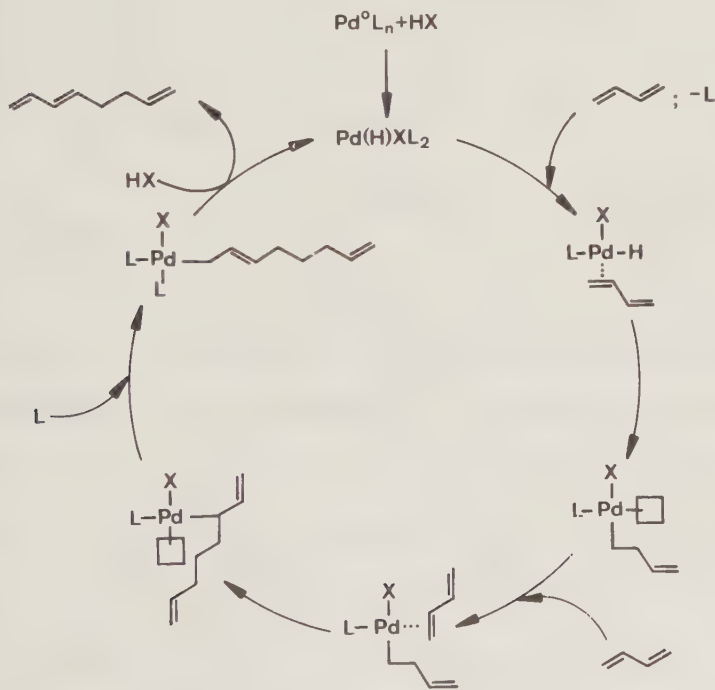


Schema 2

tet<sup>2,11,12</sup>). In diesem Konzept wird (4), ein aus Butadien/-Phenol(bzw.AcOH)/  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  isolierter Komplex als zentrale Zwischenstufe verstanden (Schema 2). Butadien reagiert zunächst mit (4) zu (5). Nach dem Angriff des Nucleophils DX wird die substituierte  $\text{C}_8$ -Kette unter nachfolgender Verknüpfung der Butadieneinheiten abgelöst und damit der katalytische Kreislauf geschlossen. Der Einbau von Deuterium in

die 6-Position ist mit diesem Reaktionsweg zu vereinbaren<sup>12)</sup>.

Die meisten Autoren geben jedoch einem monometallischen Mechanismus den Vorzug<sup>2,13)</sup>. MAITLIS hat einen schrittweisen Verlauf über Palladium-Hydridspecies vorgeschlagen, deren Bildung er durch oxidative Addition einer Säure HX an einen Pd(0)-Komplex erklärt<sup>5)</sup> (Schema 3).

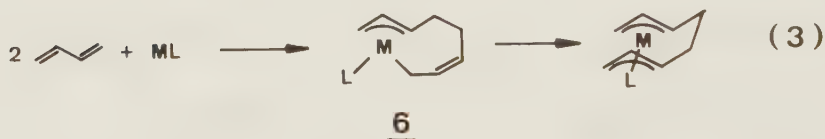


Schema 3

Ein Mechanismus für die Ni-katalysierte Cyclodimerisierung

des Butadiens - erstmals postuliert von WILKE im Jahre 1966 - beinhaltet eine anfängliche Dimerisierung des Diens am Metall<sup>14)</sup>. Es ist gelungen, mehrere Modellkomplexe zu isolieren, die man für die entscheidenden Zwischenstufen bei der Cycloaddimerisierung hält<sup>15,16)</sup> (Gl. 3).

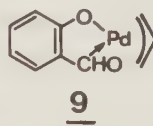
Erst kürzlich konnte in unserem Arbeitskreis ein Pd-Komplex vom Typ (6) ( $M = \text{Pd}$ ;  $L = \text{PMe}_3, \text{PCy}_3$ ) isoliert werden<sup>17)</sup>.



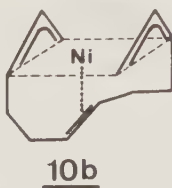
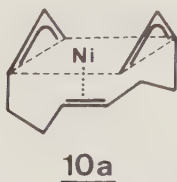
PITTMAN hat versucht, zwischen einem mono- und bimetalischen Reaktionsverlauf zu unterscheiden<sup>18)</sup>. Er beobachtete für die Telomerisierung von Butadien und Essigsäure an polymergebundenen Pd-Komplexen die gleiche Produktverteilung wie bei der homogenen Katalyse. Diese Ergebnisse machen einen Mechanismus über eine verbrückte bimetalische Zwischenstufe in einer Harzmatrix sehr unwahrscheinlich, da hier die reaktiven Pd-Atome voneinander getrennt sind.

Die Rolle des P-Donor-Liganden bei Ni- bzw. Pd-katalysierten Oligomerisierungen zeigt sich besonders deutlich, wenn man die bei der Dimerisierung beschriebenen experimentellen Befunde (vide supra) mit denen vergleicht, die mit phosphanfreien Systemen erzielt wurden: Statt Dimerisierung wird als Hauptreaktion Trimerisierung beobachtet. Im Falle des Nickels wird

als Hauptprodukt das Cyclootrimer trans,trans,trans-Cyclododekatrien (7) gebildet, womit ein neues Kapitel in der Geschichte der Synthese mittlerer Ringe begann. In Abwesenheit von P-Donor-Liganden wird Butadien mit Pd-Katalysatoren, z.B. mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^{19)}$  oder  $\eta^3\text{-Allyl-Palladium-Acetat}^{20)}$  dagegen in das lineare Trimere n-1,3,6,10-Dodekatetraen (8) umgewandelt. Analoge Ergebnisse wurden in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln mit  $\eta^3\text{-Allyl-Komplexen}$  des Palladiums, die durch spezielle chelatisierende Liganden stabilisiert wurden, z.B. 9, erzielt<sup>21)</sup>.

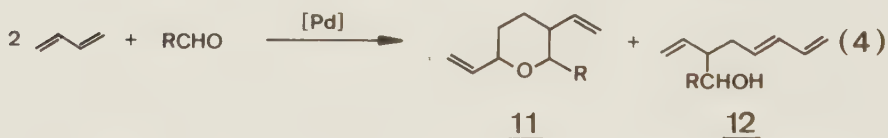


Man nimmt an, daß bei der Pd-katalysierten Trimerisierung des Butadiens ein dem Ni-Zwischenkomplex 10 analoges Intermediat durchlaufen wird<sup>14,22)</sup>.

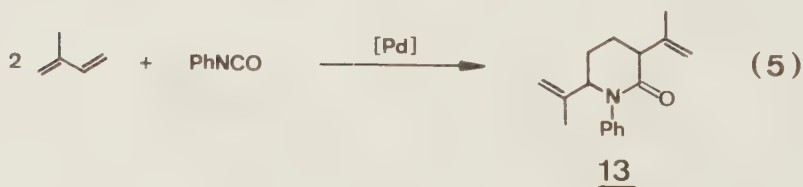


An den bisherigen Beispielen ist deutlich geworden, daß die Produkte Pd-katalysierter Dimerisierungen, Telomerisierungen und Trimerisierungen von 1,3-Dienen in der Regel linear sind, während die analoge Ni-Chemie von cyclischen Produkten geprägt

ist. Im Fall der Cocyclisierung von Butadien mit Aldehyden, Isonitrilen und Schiffsbasen führen jedoch auch palladiumkatalysierte Reaktionen zu cyclischen Produkten. Ein typisches Beispiel ist die Bildung 2-substituierter 3,6-Divinyltetrahydropyrane, z.B. 11, bei der Reaktion von Butadien mit Aldehyden (Gl. 4)<sup>23)</sup>.



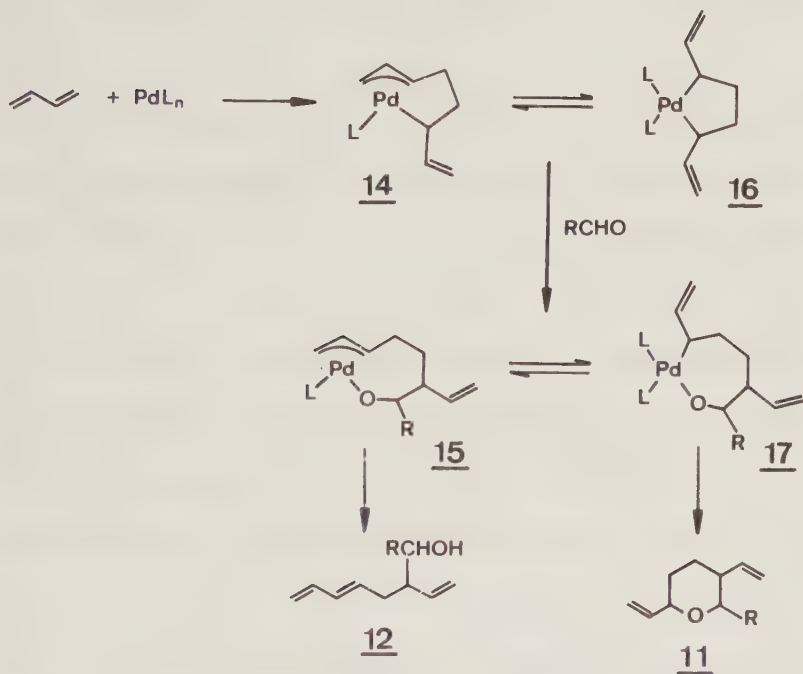
Umsetzungen dieser Art ließen sich auch mit Isopren nachweisen. Zum Beispiel fand mit Phenylisocyanat bei 100°C eine selektive cyclisierende Kopf-Kopf-Verknüpfung zweier Isopren-Moleküle zu 3,6-Diisopropenyl-1-phenyl-2-piperidon (13) statt<sup>23)</sup> (Gl. 5).



Für die Bildung von 11 und 12 hat TSUJI folgenden Mechanismus postuliert<sup>24) 25)</sup>:

Ein  $\eta^1, \eta^3$ -Diallylpalladium-Komplex 14, erstmals von WILKE postuliert<sup>14)</sup>, reagiert mit einem Aldehyd-Molekül zu 15. Eine Wasserstoffübertragung von C(4) zum Sauerstoff in 15 führt zum

ungesättigten Alkohol 12 , während das Tetrahydropyran 11



Schema 4

durch reduktive Kopplung entsteht (Schema 4). Das Verhältnis des Tetrahydropyrans zum linearen Alkohol ist abhängig vom Verhältnis  $\text{PPh}_3$  zu  $\text{Pd}$  im Katalysatorsystem: Ist das Verhältnis größer als drei, wird ausschließlich das Tetrahydropyran gebildet.

Diesen Befund deutet TSUJI durch die Annahme, daß die Komplexe 16 und 17 bei der Produktbildung durchlaufen werden. Auf diese Argumentation werde ich in Kapitel 2 näher eingehen und in

diesem Zusammenhang auch die Relevanz von Komplexen des Typs 16 für Pd-katalysierte Dimerisierungen und Telomerisierungen diskutieren.

Mein Ziel war es, Palladium-Komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren, die sich als Modelle für Zwischenstufen Pd-katalysierter Dimerisierungen, Trimerisierungen und Telomerisierungen von 1,3-Dienen, sowie der Cocyclisierung von 1,3-Dienen mit Heteroolefinen eignen.

Es ist auf verschiedene Weisen möglich, Einblick in den Ablauf katalytischen Geschehens zu gewinnen (vergl. dazu die allgemeinen Darstellungen in einigen neueren Büchern<sup>26)</sup> und die dort zitierte Literatur). Die einfachste Methode versucht aus dem Studium der Reaktionsprodukte mögliche Elementarschritte katalytischer Cyclen retrospektiv zu erschließen.

Detailliertere Aussagen gestattet die Untersuchung der Kinetik. Ihr wesentlicher Vorzug ist der direkte Zugang zum Kern des katalytischen Ablaufs. In der Regel jedoch gelangt man über die Bestimmung einiger Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten und der Herausstellung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes nicht hinaus.

Ein dritter Ansatz versucht, katalytische Intermediärprodukte direkt zu fassen und zu charakterisieren. Es liegt in der Natur katalytischer Reaktionen, daß die reaktivsten Zwischenstufen eine sehr geringe Lebensdauer haben und daher nicht isolierbar sind. Gelegentlich erlauben Tieftemperatur-

Untersuchungen, reaktive Zwischenstufen abzufangen und zu charakterisieren. Aus der Struktur der Abfangprodukte versucht man, Aussagen über die eigentlich reaktiven Species abzuleiten.

Aus diesen Schwierigkeiten heraus hat sich die Methode der Modellkomplexe etabliert, die von der Vorstellung ausgeht, katalytisch wichtige Species unter geeigneten Bedingungen in stöchiometrischen Reaktionen darzustellen und zu isolieren. Das Studium ihrer Eigenschaften eröffnet einen weiteren Zugang zum Verständnis katalytischer Prozesse. Der Nachteil dieses Vorgehens besteht in der Gefahr, möglicherweise "katalytisches Randgeschehen" zu beobachten. Trotz dieser Einschränkung vermag das Studium von Modellkomplexen wichtige Beiträge zum Verständnis einer gegebenen Katalyse zu leisten.

Die hier beschriebenen Methoden stehen mit ihren Vor- und Nachteilen gleichberechtigt und sich gegenseitig ergänzend nebeneinander. Jede Methode vermag für sich allein nur Einblick in einen Teilaspekt der Katalyse zu geben. Erst in der Summe der Beobachtungen ist es möglich, den Vorgang der Katalyse von einem überlegenen Standpunkt zu verstehen, freilich mit der gebotenen Vorsicht der Interpretation. Wir stimmen ATKINS<sup>27)</sup> zu, der festgestellt hat, der Beweis des Mechanismus einer chemischen Reaktion gleiche weniger einem mathematischen Beweis als einem Beweis bei Gericht. In der Tat ist eine mechanistische Vorstellung umso mehr gesichert, als sie durch überzeugende Experimente untermauert wurde; dennoch beeinflussen - wie bei Gericht - Ansehen und rhetorische Fähigkeiten

des Anwalts und die Überzeugungskraft der Indizien die Ansichten über die Korrektheit mechanistischer Aussagen.

In dieser Arbeit habe ich der Untersuchung von Modellkomplexen den Vorzug gegeben.

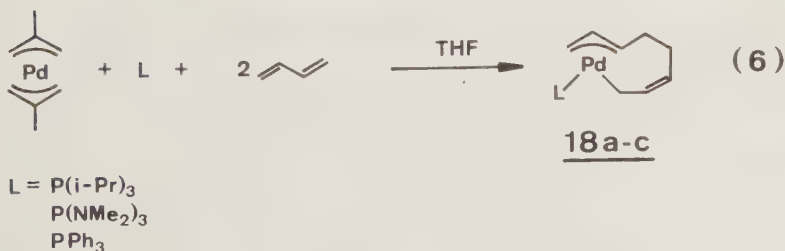
2. Modellkomplexe zu Pd-katalysierten Dimerisierungen,  
Telomerisierungen und Cocyclisierungen von  
Butadien und Isopren

2.1.  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe

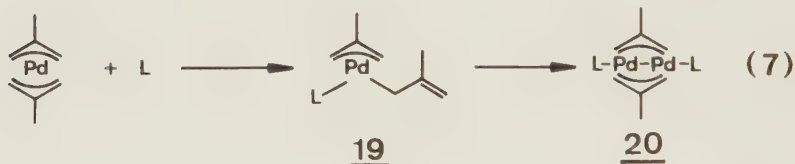
In seiner Dissertation hat SCHICK<sup>17)</sup> die Darstellung der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe 18 ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) beschrieben. Es erschien mir lohnend, Versuche zur Darstellung bisher nicht zugänglicher  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe durchzuführen, insbesondere um den Einfluß sterischer und elektronischer Eigenschaften der Phosphorliganden auf die Bildung der Komplexe 18 zu studieren.

2.1.1. Darstellung

Die Komplexe 18a bis 18c ( $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ) erhielt ich in Verbesserung des Verfahrens von SCHICK durch Umsetzung von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in Gegenwart eines Phosphans L mit überschüssigem Butadien in THF bei Raumtemperatur (Gl. 6).



Daß der Bildung der Komplexe 18 zwei Stufen vorgelagert sind (Gl. 7), wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch und durch Isolierung der Komplexe 19 ( $\text{L}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-Ph})_3$ ) und 20 ( $\text{L}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-Ph})_3$ ) und ihre Überführung in 18 nachgewiesen.



Alternative Darstellungsmethoden, z.B. aus dem Zweikernkomplex 20 oder durch Reduktion von Pd(II)-Verbindungen mit Mg(Anthracen) sind im experimentellen Teil beschrieben. Sie sind jedoch keine präparativ sinnvollen Alternativen zur hier beschriebenen Darstellung.

### 2.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopischen Daten der verschiedenen  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe waren ähnlich. Ich beschränke daher die Diskussion auf den  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplex 18a. Die Daten der übrigen Komplexe können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Das elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsverhalten war wenig aufschlußreich: 18a zersetzte sich bei der Verdampfung

unter Abspaltung von Butadien. Ein  $M^+$ -Peak wurde nicht gefunden. Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 1521, 1604 und 730  $\text{cm}^{-1}$ , die charakteristisch für eine  $\eta^3$ -Allylgruppe und eine cis-Doppelbindung sind (Valenz- bzw. Deformationsschwingungen). Die für die eindeutige Strukturzuordnung entscheidenden Daten wurden durch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen

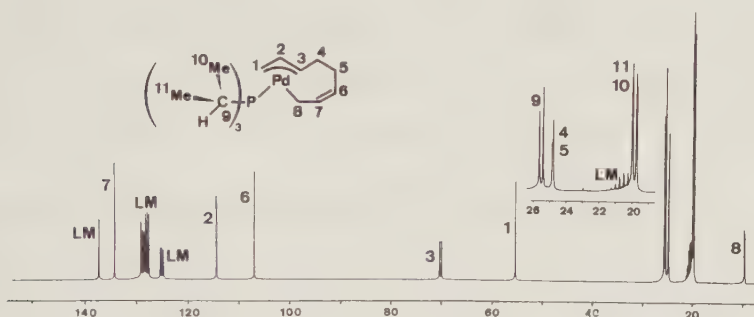


Abb.1: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18a**  
in  $d_8$ -Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$

ermittelt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb.1) von **18a** zeigt für die Octadiendiylkette acht Signale, wodurch die Inäquivalenz der acht C-Atome nachgewiesen wird. Von diagnostischem Wert sind neben den Signallagen das gated-decoupled-Spektrum und die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten, die Aussagen über die Hybridisierung der C-Atome gestatten. Die Signale bei 55.34, 114.40 und 70.13 ppm für C(1), C(2) und C(3) sind charakteristisch für eine  $\eta^3$ -Allylgruppe, die Resonanzen bei 106.94 und 134.28 ppm für C(6) und C(7) deuten auf eine C=C-Doppelbindung, während

das Signal bei 9.61 ppm für C(8) für ein metallgebundenes Kohlenstoffatom spricht. Die unterschiedlichen Phosphorkopplungen der endständigen allylischen C-Atome C(1) und C(3) ( $J_{1,P} < 1$  Hz;  $J_{3,P} = 27.7$  Hz) deuten auf eine quadratisch-planare Umgebung des zentralen Pd-Atoms, wobei C(1) cis- und C(3) trans-ständig in bezug auf das Phosphoratom angeordnet ist.

Aussagen zur Konformation der Triisopropylphosphan-substituierten C<sub>8</sub>-Kette gestattet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, insbesondere die Anwendung der Korrelation der vicinalen Kopplungskonstanten mit dem Torsionswinkel ( $\angle$  H-C-C-H) um die zentrale C-C-Bindung wie sie durch die KARPLUS-CONROY-Kurve veranschaulicht wird<sup>28)</sup>.

Das 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 18a ist in Abb.2 dargestellt. Die Signale bei 4.17, 3.30 und 2.34 ppm werden H(1), H(2) und H(4) der  $\eta^3$ -Allylgruppe zugeordnet. Das Signal für H(1) wird durch die Kopplung mit H(2), H(4) und H(5) in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Für H(4) ist nur die Kopplung mit dem meso-Proton H(1) nachweisbar, so daß es als Dublett erscheint, während H(5) mit den Nachbarkernen H(1), H(6), H(7) und dem Phosphoratom koppelt und als Multiplett auftritt. Die syn-Substitution der  $\eta^3$ -Allylgruppe folgt aus der Kopplungskonstante  $J_{1,5} = 12.3$  Hz, die mit der Kopplung von H(1) mit H(4) vergleichbar ist ( $J_{1,4} = 12.7$  Hz) und damit die anti-Stellung von H(5) in bezug auf H(1) nachweist. Die Quartetts bei 4.78 und 6.33 ppm sind von diagnostischem Wert. Sie legen eine nicht-komplexierte C=C-Doppelbindung nahe und werden den Protonen H(10) und H(11) zugeordnet. Die Kopplungskonstante zwischen H(10) und H(11) beträgt 9.9 Hz und bestätigt eine

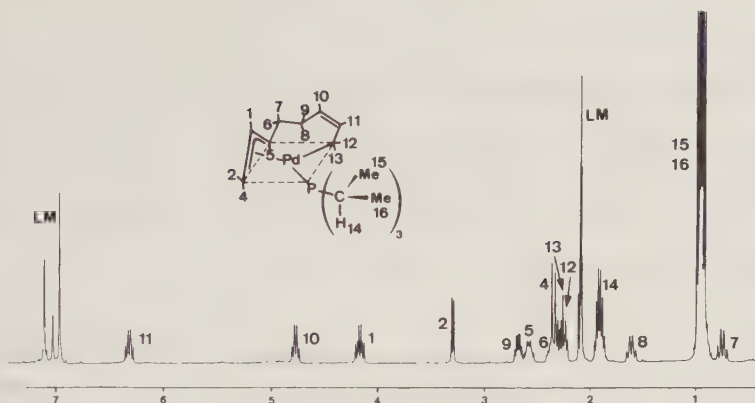


Abb.2: 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 18a  
in  $d_8$ -Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$

cis-Substitution, die bereits (vide supra) wegen der Deformationsschwingung bei  $730\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum vermutet wurde.

Die jeweils antiperiplanare Anordnung von H(5) und H(7) bzw. H(7) und H(8) geht aus den vicinalen Kopplungskonstanten  $J_{5,7}=10.3$  und  $J_{7,8}=11.7\text{ Hz}$  hervor. Die vergleichsweise kleinen Kopplungen zwischen H(5) und H(6), H(6) und H(8) sowie H(7) und H(9) (4.9, 2.3 sowie  $1.5\text{ Hz}$ ) legen Torsionswinkel im Bereich  $60$  bis  $120^\circ$  nahe. Die Konformation der  $\text{C}_8$ -Kette ist damit eindeutig zugeordnet und entspricht der von SCHICK für  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18d in Lösung und im Kristall gefundenen Struktur<sup>17)</sup>.

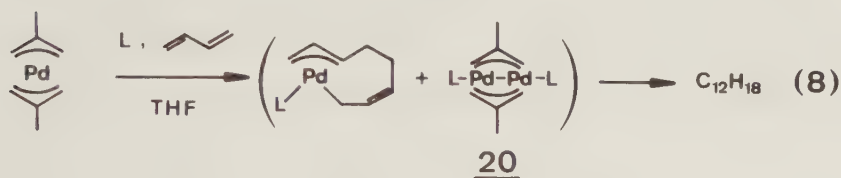
### 2.1.3. Chemische Eigenschaften

In unserer Arbeitsgruppe hat TRINH<sup>29)</sup> gezeigt, daß die  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe 18d und 18e ( $\text{L}=\text{PMe}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) mit  $\text{CO}_2$  unter Einschiebung in die C(8)-Pd-Bindung reagieren. Ich konnte diese Reaktion auch mit den  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ - und  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -substituierten Komplexen 18a und 18b nachvollziehen (siehe exp. Teil) und damit zeigen, daß die Fähigkeit zur  $\text{CO}_2$ -Einschiebung offenbar eine allgemeine Eigenschaft der Pd-C(8)-Bindung in  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen ist, unabhängig von der Natur des jeweiligen Phosphans. Das von TRINH <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch beobachtete Vorliegen mehrerer Isomerer, vermutlich zweier Diastereomerenpaare, konnte ich bestätigen. Die Untersuchung weiterer Reaktionen der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe, z.B. mit Säuren und CH-aciden Verbindungen, wurden in unserer Arbeitsgruppe von B.RASPEL durchgeführt<sup>30)</sup>.

### 2.1.4. Diskussion

Die spektroskopischen Untersuchungen bestätigten die  $\eta^1, \eta^3$ -Allyl-Anordnung der Octadiendiylkette der Komplexe 18.  $\eta^3, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12}$ -Pd-Systeme wurden in keinem Fall beobachtet. Beim thermisch sehr labilen  $\text{PPh}_3$ -substituierten Komplex 18c zum Beispiel verlief die Zersetzung wesentlich rascher als eine mögliche Umlagerung, wobei <sup>31</sup>P-NMR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen das Auftreten von  $\text{L}_n\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_6)_m$ -Komplexen, deren Charakterisierung jedoch nicht möglich war, andeuteten.

Bei Versuchen, phosphit-substituierte  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe zu erhalten, erbrachten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischungen gute Hinweise für die Bildung von  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen und Zweikernkomplexen 20, deren Abtrennung von den gleichzeitig in beträchtlichen



Mengen gebildeten linearen Dodekatetraenen jedoch nicht gelang (Gl. 8). Vermutlich ist diese Trimerisierung darauf zurückzuführen, daß die stark elektronenziehenden Phosphitliganden durch Butadien verdrängt werden, oder daß sie die Elektronendichte am Palladium vermindern und damit den nucleophilen Angriff durch Butadien, das im Überschuß vorhanden ist, begünstigen. Daß auch sterische Effekte die Bildung von  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen verhindern können, wurde beim Versuch deutlich, einen  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ -substituierten Komplex 18 darzustellen, bei dem (neben elementarem Palladium) ausschließlich Bis-tri(t-butyl)phosphan-palladium(0) gebildet wurde.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß Bildung und Stabilität der Komplexe 18 in hohem Maße von sterischen und elektronischen Parametern abhängen und veranschaulichen sowohl die Ähnlichkeit als auch die Verschiedenheit der

$[\text{ML}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe des Palladiums und des Nickels.

## 2.2. $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe

Obwohl Pd-katalysierte Dimerisierungen und Telomerisierungen des Isoprens im Hinblick auf die Entwicklung von Methoden zur Terpensynthese intensiv studiert wurden (vergl. S.2), waren Versuche, Zwischenstufen zu fassen oder Modellkomplexe zu isolieren, bislang ohne Erfolg, vermutlich wegen der geringeren Reaktivität des Isoprens im Vergleich zu Butadien<sup>1)</sup>.

### 2.2.1. Darstellung

Mit dem bereits oben beschriebenen verbesserten Verfahren zur Darstellung von  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen 18 waren die  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe 21a bis 21e mit  $\text{L} = \text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PMe}_3$  durch Umsetzung von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  mit Isopren in Gegenwart eines Phosphans in



$\text{L} = \text{P}(\text{NMe}_2)_3; \text{P}(\text{i-Pr})_3; \text{PCy}_3;$   
 $\text{PPh}_3; \text{PMe}_3$

hohen Ausbeuten zugänglich (Gl. 9). Die Komplexe 21 wurden außerdem durch Reduktion von  $\text{PdCl}_2$  mit  $\text{Mg}(\text{Anthracen})$  in Gegen-

wart von  $\text{PCy}_3$  oder  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  und Isopren, durch Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  mit Isopren und  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , sowie durch Verdrängung der Octadienylethergruppe in  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{OCH}_3)]$  mit Isopren dargestellt (siehe exp. Teil).

## 2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die physikalisch-chemischen Daten der Komplexe 21 waren ähnlich und die Ergebnisse des  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexes 21e werden hier exemplarisch - im Detail diskutiert.

Die massenspektroskopische Untersuchung war wenig aufschlußreich: Die Verbindung zersetzte sich beim Verdampfungsvorgang unter Abspaltung von Isopren; ein  $\text{M}^+$ -Peak war nicht zu beobachten. Im IR-Spektrum legten die Bande bei  $3051\text{ cm}^{-1}$  eine  $\eta^3$ -Allylstruktur und die Banden bei  $1621$  und  $848\text{ cm}^{-1}$  eine C=C-Doppelbindung nahe. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Signale beobachtet. Prinzipiell lassen sich zwei Isoprenmoleküle auf vier verschiedene Weisen verknüpfen, wobei Schwanz-Schwanz (SS), Schwanz-Kopf (SK), Kopf-Schwanz (KS) und Kopf-Kopf (KK) Produkte entstehen.

Die spektroskopischen Befunde zeigten, daß beim Palladium ausschließlich die einer SS- und einer SK-Verknüpfung entsprechenden  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe 2,7-21e und 2,6-21e gebildet wurden. Der eindeutige Nachweis ergab sich aus der Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist in Abb.3 dargestellt. Die Zuordnung einander teilweise recht ähnlicher Signallagen war dadurch möglich und eindeutig, daß die Isomeren 2,7-21e und 2,6-21e im

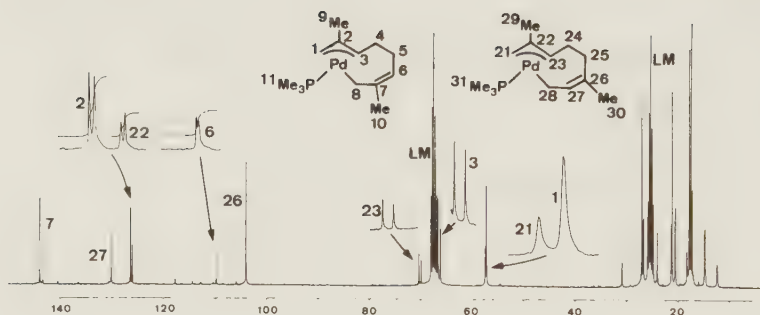


Abb.3a: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 21e in  $\text{d}_8$ -THF bei  $-80^\circ\text{C}$

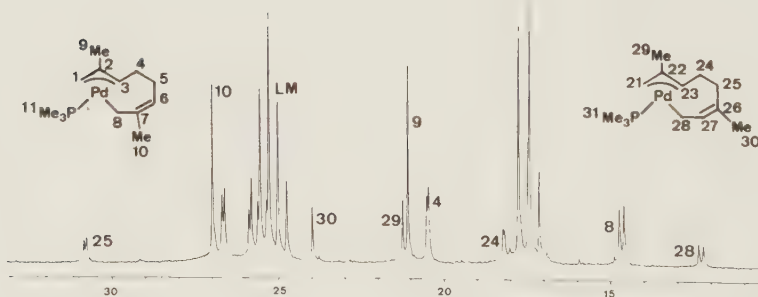


Abb.3b: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 21e in  $\text{d}_8$ -THF bei  $-80^\circ\text{C}$  (Ausdehnung)

Verhältnis 2 : 1 auftraten.

Betrachten wir zunächst 2,7-21e. Für die dimethylsubstituierte Octadiendiylkette werden die für die Inäquivalenz aller

C-Atome erwarteten 10 Signale gefunden. Entscheidend für den Strukturnachweis sind zunächst die Signale bei 57.10, 126.35 und 66.35 ppm für C(1), C(2) und C(3), die einer  $\eta^3$ -Allylgruppe entsprechen und die Signale bei 103.92 und 143.85 ppm für C(6) und C(7), die einer unkomplexierten C=C-Doppelbindung zugeordnet werden. Das Signal bei 14.66 ppm wird der palladiumumgebundenen Methylengruppe C(8) zugeordnet, in Übereinstimmung mit einer relativ großen Phosphorkopplung (10.6 Hz). Seine im Vergleich zum  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplex ( $\delta_{\text{C}(8)}=11.6$ ) mäßige Tieffeldverschiebung ist durch den zu erwartenden inkrementellen Beitrag der Methylgruppe (vide infra) ohne weiteres verständlich. Zusammen mit den chemischen Verschiebungen für C(6) und C(7) wird damit das für eine  $\eta^1$ -Allylgruppe typische Signalmuster beobachtet. Die aus dem gated-decoupled-Spektrum ermittelten Multiplizitäten und Kopplungskonstanten stützten die getroffenen Zuordnungen. Die Tatsache, daß C(2) als Singulett auftritt, erlaubt die Zuordnung von C(9) als meso-Substituent der Allylgruppe. Dieser Nachweis wird durch die Tieffeldverschiebung des Signals für C(2) um ca. 13 ppm gegenüber dem unsubstituierten System zusätzlich bestätigt. Dasselbe Substitutionsmuster wird auch für das Isomer 2,6-21e gefunden. Für die zweite Methylgruppe gilt eine entsprechende Argumentation: Die Verknüpfung der zweiten Methylgruppe mit C(7) folgt aus dem Singulett-Charakter von C(7). Das Isomer 2,6-21e dagegen zeigt für C(26) ein Singulett. Dadurch wird verständlich, daß den Isomeren 2,6-21e und 2,7-21e die meso-Position der ersten Methylgruppe gemeinsam ist und sie sich durch die Anordnung der zweiten Methylgruppe an der C=C-Doppelbindung unterscheiden. Die kop-

plungskonstanten  $J_{P,C(1)}$  ( $< 1$  Hz) und  $J_{P,C(3)}$  (33.0 Hz) sind in Einklang mit einer quadratisch-planaren Geometrie, bei dem der Phosphanligand sich in trans-Stellung in bezug auf C(3) befindet. Daß die Signale bei 20.50 und 26.66 ppm C(4) und C(5) zugeordnet werden, beruht auf einer Abschätzung, die die Inkremente einer Methylgruppe auf die Signallagen benachbarter Kerne berücksichtigt. Für 26b besagt diese Inkrementenregel, daß der  $\delta$ -Wert für ein  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sich um ca. 6 ppm erhöht. Für ein  $\beta$ -Kohlenstoffatom beträgt die Änderung ca. +5 ppm, wenn es durch eine  $\sigma$ -Bindung, dagegen ca. -5 ppm, wenn es durch eine  $\pi$ -Bindung mit dem  $\alpha$ -C-Atom verknüpft ist; die Absolutwerte der Veränderungen, die in der  $\gamma$ -Position beobachtet werden, liegen dagegen in der Größenordnung 1 ppm. In diesem Sinne sind sowohl die Veränderungen der Werte für C(6) und C(7) gegenüber denen der nichtsubstituierten  $C_8$ -Kette als auch die eindeutige Zuordnung von C(4) und C(5) zu verstehen.

Die Auswertung des  $^1H$ -NMR-Spektrums (Abb.4) bestätigt die getroffene Zuordnung und ermöglicht zusätzlich, die Konformation der  $C_8$ -Kette zu bestimmen (vergl. S. 16).

Die Signale bei 3.15, 2.04 und 2.49 ppm werden H(2), H(4) und H(5) der  $\eta^3$ -Allylgruppe in 21e zugeordnet. Eine Kopplung zwischen H(2) und H(5) wird nicht beobachtet. H(5) dagegen koppelt mit den Protonen der benachbarten Methylengruppe und dem Phosphoratom und erscheint als Dublett von Triplets. Die syn-Substitution wird durch den charakteristischen Wert der chemischen Verschiebung für H(5)<sup>31)</sup> und die im Vergleich zu den unsubstituierten  $C_8$ -Ketten (vergl. S. 16) mit gesicherter

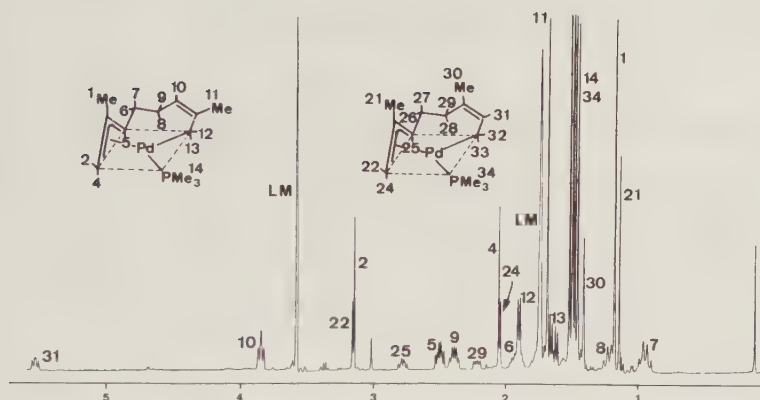


Abb.4: 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 21e in  $\text{d}_8\text{-THF}$  bei  $-80^\circ\text{C}$

syn-Substitution übereinstimmenden Kopplungen  $J_{5,6}=5.7$  und  $J_{5,7}=10.8$  Hz nahegelegt. Die 2,7-Substitution von 2,7-21e geht aus dem Fehlen von Signalen für ein meso-Proton und des im unsubstituierten System tieffeldverschobenen Signals des der Pd-gebundenen Methylengruppe benachbarten Protons der C=C-Doppelbindung hervor. Die Konformation von 2,7-21e folgt eindeutig aus den vicinalen Kopplungskonstanten und entspricht der, die bereits bei den  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen (vergl. S. 17) gefunden wurde: Die antiperiplanare Anordnung von H(5) und H(7) bzw. H(7) und H(8) und Diederwinkel zwischen  $60^\circ$  und  $120^\circ$  zwischen H(5) und H(6), H(6) und H(7) sowie H(7) und H(9). Das Isomer 2,6-21e weist den gleichen räumlichen Bau auf, wobei die 6-Substitution ihrer zweiten Methylgruppe aus der Signallage des olefinischen Protons H(31) eindeutig

erschlossen wird.

### 2.2.3. Chemische Eigenschaften

Die thermische Stabilität der dimethylsubstituierten Palladiumkomplexe 21 hing vom Phosphanliganden ab. Während die  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PMe}_3$ -substituierten Komplexe 21d und 21e sich oberhalb  $-25^\circ\text{C}$  rasch zersetzten, waren die übrigen Komplexe (21a - 21c) in fester Form bis ca.  $0^\circ\text{C}$  haltbar. In Gegenwart überschüssigen Butadiens jedoch waren alle Komplexe auch bei Raumtemperatur beständig. Die Umsetzungen von 21c mit CO oder überschüssigem Triphenylphosphan führten zur Spaltung der Bindung C(4)-C(5), wobei ausschließlich Isopren freigesetzt wurde. Bei der Hydrierung wurde 2-Methylbutan erhalten.

In orientierenden Versuchen stellte sich heraus, daß die Reaktionen der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe mit Methanol, Mandelsäure und  $\text{CO}_2$  analog war zur detailliert beschriebenen Chemie der entsprechenden  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe<sup>30)</sup>. Auf ihre weitere Untersuchung wurde daher verzichtet.

### 2.2.4. Diskussion

Die spektroskopischen Daten zeigten, daß die Strukturen der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe 21 ausschließlich einer SS- bzw. SK-Verknüpfung der Isopreneinheiten entsprachen. Diese waren in Einklang mit den Strukturen der Produkte, die bei den bisher bekannten Pd-katalysierten Dimerisierungen und Telomerisierungen des Isoprens erhalten wurden (Tab. 1).

Tabelle 1: Produkte Pd-katalysierter Dimerisierungen und Telomerisierungen des Isoprens

| Verkn. | Dimere | Telomere |
|--------|--------|----------|
| SS     |        |          |
| SK     |        |          |

Das Verhältnis der Isomeren 2,6-21 und 2,7-21 erwies sich als abhängig von der Natur des Phosphans (Tab. 2).

Tabelle 2: Isomerenverhältnis der Pd-Komplexe 21<sup>i</sup>

| L                                 | <u>2,6-21</u> (%) | <u>2,7-21</u> (%) |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | 74                | 26                |
| P(i-Pr) <sub>3</sub>              | 65                | 35                |
| PCy <sub>3</sub> <sup>ii</sup>    | 64                | 36                |
| PPh <sub>3</sub>                  | 55                | 45                |
| PMe <sub>3</sub>                  | 28                | 72                |

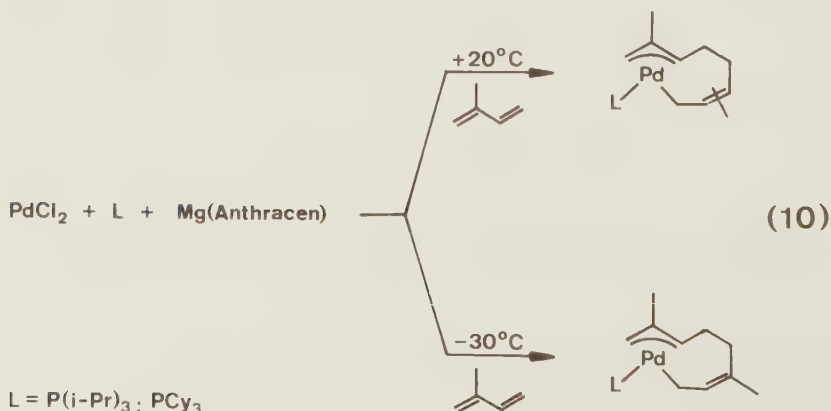
i) Einzelheiten zur Darstellung im exp. Teil; ii) durch mehrfaches Behandeln mit kaltem Pentan wurde aus diesem Gemisch das Isomer 2,6-21c in reiner Form erhalten

Die in Tabelle 2 angegebenen Isomerenverhältnisse waren reproduzierbar und deuten auf eine Korrelation zwischen der Basizität des Phosphans und dem Isomerenverhältnis: Der Anteil

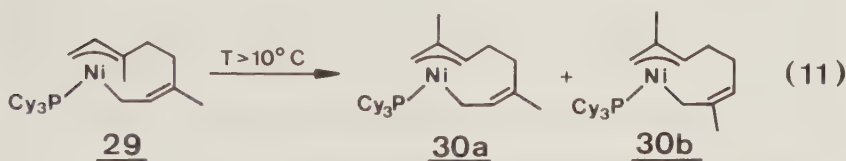
des Komplexes 2,6-21 nimmt mit der Basizität des Phosphans zu. Trimethylphosphan stellte eine Ausnahme dar; möglicherweise sind hier sterische Gründe ausschlaggebend.

Es ist naheliegend, daß die Isomeren 2,6-21 Produkte einer kinetischen Kontrolle sind, während die Isomeren 2,7-21 die thermodynamisch begünstigten Produkte darstellen. Damit ist verständlich, warum mit  $P(NMe_2)_3$  der größte relative Anteil an 2,6-21 erhalten wurde und die Bildung von 21b schneller verlief als die der übrigen Komplexe 21.

Ergebnisse, die diese Interpretation unterstützten, erhielt ich bei der Reduktion von  $PdCl_2$  mit  $Mg(Anthracen)$  in Gegenwart von Phosphan und Isopren, die bei  $+20^\circ C$  die Isomeren 2,6-21 und 2,7-21 im Verhältnis 2 : 1 ergab, bei  $-30^\circ C$  dagegen ausschließlich zum 2,6-dimethylsubstituierten Isomer 2,6-21 führte (Gl. 10). Offensichtlich ist 2,6-21 das Produkt kinetischer Kontrolle.



Die Beobachtung kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverhaltens ist auch aus der analogen Chemie des Nickels bekannt. Es konnte z.B. in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden, daß ligandmodifizierte Ni(0)-Systeme mit



Isopren zunächst einen 3,6-dimethylsubstituierten Komplex 29 geben, der sich bei Temperaturen oberhalb  $+10^\circ\text{C}$  in ein Gemisch der Komplexe 30a und 30b umlagert, die ein 2,6- bzw. 2,7-Substitutionsmuster aufwiesen<sup>32)</sup> (Gl. 11). Nur im Falle von  $\text{PMe}_3$  und  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  konnte dabei die einleitende Bildung eines zu 29 analogen Komplexes beobachtet werden. Die gefundenen Produktzusammensetzungen am Ende der Reaktion sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Isomerenverhältnis der Ni-Komplexe 30  
(nach JOLLY; Lit. 32)

| L                         | 2,6- <u>30</u> (%) | 2,7- <u>30</u> (%) |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| $\text{PCy}_3$            | 75                 | 25                 |
| $\text{PMe}_3$            | 50                 | 50                 |
| $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ | 100 <sup>i</sup>   | —                  |
| $\text{PPh}_3$            | 100 <sup>i</sup>   | —                  |

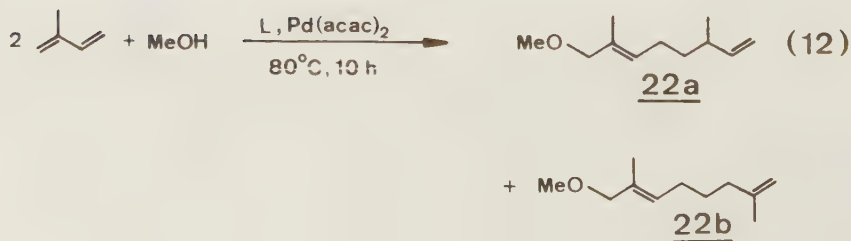
i) ein 2,7-Isomer war spektroskopisch nicht nachweisbar

Interessant ist die Feststellung, daß beim Nickel das 2,6-dimethylsubstituierte Isomer offenbar am stabilsten ist, während beim Palladium das 2,6-Isomer als Produkt kinetischer Kontrolle bevorzugt gebildet wird.

Für die Relevanz der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe 21 als katalytisch wichtige Zwischenstufen sprechen außerdem die Ergebnisse der Telomerisierung von Isopren mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen 21c, bei denen die Octadienylether 22a und 22b erhalten wurden (siehe exp. Teil). Von Interesse sind in diesem Zusammenhang Ergebnisse, die BEGER bei der Pd-katalysierten Telomerisierung von Isopren mit Methanol erhalten hat<sup>33)</sup> (Tab. 4 und Gl. 12).

Tabelle 4: Verhältnis von 22a und 22b bei der Pd-katalysierten Telomerisierung von Isopren und Methanol (nach BEGER; Lit. 33)

| L                          | <u>22a</u> (%) | <u>22b</u> (%) |
|----------------------------|----------------|----------------|
| $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ | 79             | 21             |
| $\text{P}(\text{n-Bu})_3$  | 69             | 31             |
| $\text{PPh}_3$             | 55             | 45             |



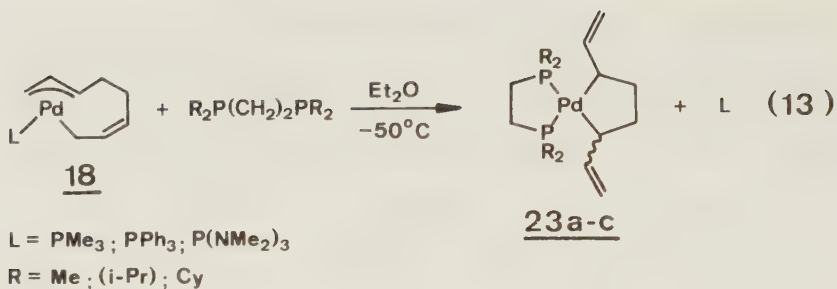
Bemerkenswert ist, daß für einen bestimmten Liganden die 1-Methoxy-dimethyl-2,7-octadiene 22a und 22b im gleichen Verhältnis gefunden wurden wie die von uns isolierten  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe (vergl. Tab. 2, S. 27). Dies ist ein Hinweis darauf, daß  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe bei derartigen Telomerisierungen durchlaufen werden.

### 2.3. cis- und trans-Bis(dialkylphosphinoethan)- 1,4-divinylpalladacyclopentan-Komplexe

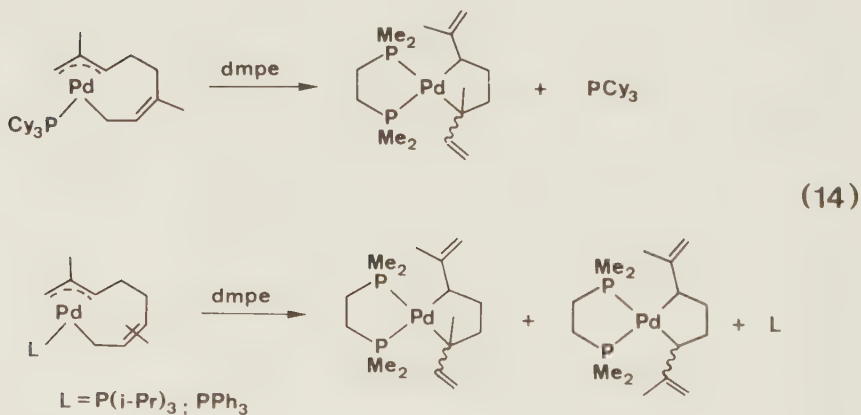
Metallacyclen spielen vermutlich als Zwischenstufen zahlreicher Übergangsmetallkatalysierter Reaktionen eine Rolle<sup>34)</sup>. Bei Ni- bzw. Pd-katalysierten Reaktionen von 1,3-Dienen sind insbesondere 1,4-divinylsubstituierte Metallacyclopentane postuliert worden<sup>15,24)</sup> (vergl. S. 9). Bislang sind jedoch lediglich entsprechende Platinkomplexe beschrieben worden<sup>35,36,37)</sup>. Es schien mir daher von Interesse, 1,4-Divinylpalladacyclopentane darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

#### 2.3.1. Darstellung

Durch Umsetzung von  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen 18 mit einem Äquivalent eines Chelatphosphans  $\text{R}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PR}_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ;  $i\text{-Pr}$ ;  $\text{Cy}$ ) in Ether bei  $-50^\circ\text{C}$  wurden die 1,4-divinylsubstituierten Palladacyclopentane 23a - 23c erhalten (Gl. 13). Diese Methode wurde auch auf die  $\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})$ -Komplexe 21 angewandt und die Reaktions-



gemische  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert, wobei die bei den Umsetzungen des Isomers 2,6-21c bzw. eines Isomerengemisches 21b mit  $\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2$  zu erwartenden dimethylsubstituierten Palladacyclopentane in der Tat beobachtet wurden (Gl. 14).



### 2.3.2. Spektroskopische Charakterisierung

Der Bis-dimethylaminophosphan-substituierte Komplex 23a wird hier im Detail diskutiert. Die Daten der übrigen Komplexe können dem experimentellen Teil entnommen werden. Das

IR-Spektrum zeigte bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  die für eine Vinylgruppe typische Absorptionsbande. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum waren zwei Singulets zu erkennen, deren Integration das Verhältnis 52:48 ergab. Ihre Zuordnung gelang erst durch weitere spektroskopische Befunde. Das bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $d_8$ -Toluol erhaltene  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abb.5 dargestellt und bestätigt,

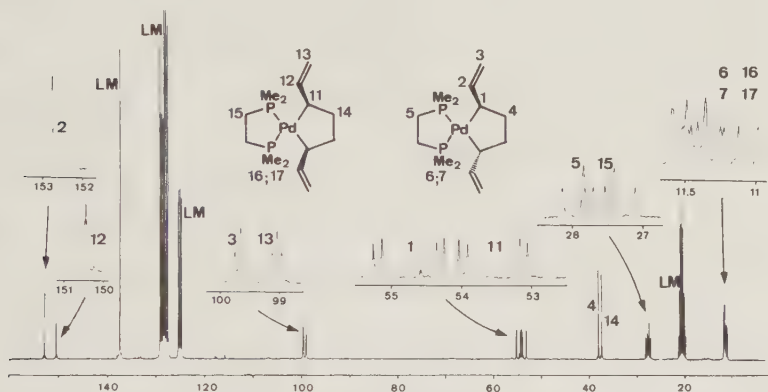


Abb.5: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von cis- und trans-23e in  $d_8$ -Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$

daß ein Gemisch von zwei Isomeren vorliegt, die sich in der Anordnung der Vinylgruppen (cis bzw. trans) unterscheiden. Die Signale für C(1) sind gegenüber C(11) zu tieferem Feld verschoben. Dasselbe Phänomen wird für C(4) und C(14) sowie C(2) und C(12) beobachtet. Dadurch ist sehr wahrscheinlich, daß die Resonanzen für C(1), C(2) und C(4) das trans-Isomer beschreiben<sup>38)</sup>; diese Interpretation wird durch die Veränderung des trans-cis-Verhältnisses bei der Variation des Chelatliganden

unterstützt (vergl. Tabelle 5, S.38). Beide Isomeren sind bei  $-30^{\circ}\text{C}$  stabil. Die quadratisch-planare Struktur der Komplexe folgt aus einer Analyse der Multipletts für C(1) bzw. C(11). Für C(1) findet man das erwartete 5-Linienmuster des X-Teils eines (heteronuclearen)  $\text{AA}^{\prime}\text{X}$ -Systems ( $^2\text{J}_{\text{PP}}=18.1\text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}_{\text{PC}}=\pm 88.5$  bzw.  $76.1\text{ Hz}$ ). Dadurch wird eine pseudo-tetraedrische Struktur (für die zwei identische Kopplungskonstanten  $\text{J}_{\text{PC}}$  zu erwarten wären) ausgeschlossen und eine quadratisch-planare nahegelegt. Die Werte der beiden Kopplungskonstanten sind für cis- und trans-Anordnung der beiden Phosphoratome in bezug auf C(1) typisch. Die verbleibenden Signale für C(2), C(3) und C(4) sind Pseudotriplets, die einer detaillierten Analyse nicht zugänglich sind, weil die äußeren Linien des Multipletts nicht nachgewiesen wurden. Der Durchschnittswert der zwei cis-Kopplungen zu C(3) beträgt  $13.7\text{ Hz}$ , zu C(2) und C(4) weniger als  $1\text{ Hz}$ .

Die Signale bei  $99.67$ ,  $152.81$  und  $54.59\text{ ppm}$  werden C(3), C(2) bzw. C(1) der Vinylgruppe zugeordnet, während das Signal bei  $38.05\text{ ppm}$  in einem Bereich liegt, der für eine Methylengruppe zu erwarten ist. Die Multiplizitäten und CH-Kopplungskonstanten bestätigen die Zuordnung. Die Methylkohlenstoffe C(6) und C(7) des Chelatliganden zeigen das charakteristische Aufspaltungsmuster des X-Teils eines  $\text{AA}^{\prime}\text{X}$ -Systems, während für C(5) der Methylenbrücke des Chelatliganden ein Pseudotriplett gefunden wird, das vermutlich ebenfalls als X-Teil eines  $\text{AA}^{\prime}\text{X}$ -Systems aufzufassen ist, sich aufgrund der nicht nachweisbaren Intensitäten der übrigen Linien jedoch nicht weiter auswerten läßt.

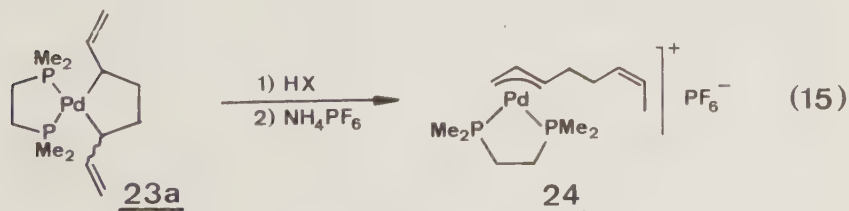
Das cis-Isomer zeigt ein analoges Spektrum mit der Ausnahme,

daß das Aufspaltungsmuster für C(12) - im Vergleich zu C(2) - gut zu erkennen ist: Aus dem 5-Liniensystem des X-Teils eines AA'X-Systems konnten für  $J_{PC}$  die Werte  $\pm 3.6$  und  $\mp 0.5$  Hz bestimmt werden.

Weit weniger informativ war das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe exp. Teil); selbst bei 400 MHz gelang es nicht, scharfe Signale für die Protonen des Fünfringes zu erhalten. Für das trans-Isomer erscheinen die Signale der Vinylprotonen H(1), H(2) und H(3) als Multipletts bei 6.88, 4.94 und 5.17 ppm. Das Methinproton H(4) gibt ein breites Signal bei 3.68 ppm. Die H-Atome der Methylengruppen des Fünfringes erscheinen als breite Signale bei 2.75, 2.70, 2.50 und 2.36 ppm.

### 2.3.3. Chemische Eigenschaften

Die Umsetzung von 23a mit Säuren HX (X=OMe,  $\text{BF}_4$ , OAc) wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurden AB-Systeme beobachtet, deren Signallagen auf das Vorliegen verwandter Species schließen ließ.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß diese Verbindungen keine Vinylgruppen, sondern  $\eta^3$ -Allylgruppen enthielten. Mit Ammoniumhexafluorophosphat wurden diese Komplexe in 24 überführt und in dieser Form charakterisiert (Gl. 15).



X = OAc; OMe;  $\text{BF}_4$

Im IR-Spektrum deuteten die Banden bei 1518 und 1655  $\text{cm}^{-1}$  auf eine  $\eta^3$ -Allylgruppe und eine C=C-Doppelbindung hin. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte das erwartete AB-System für das Kation (mit  $J_{\text{PP}}=34.2$  Hz) und ein Septett für das  $\text{PF}_6^-$ -Anion. Die Strukturaufklärung gelang anhand des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abb.6).

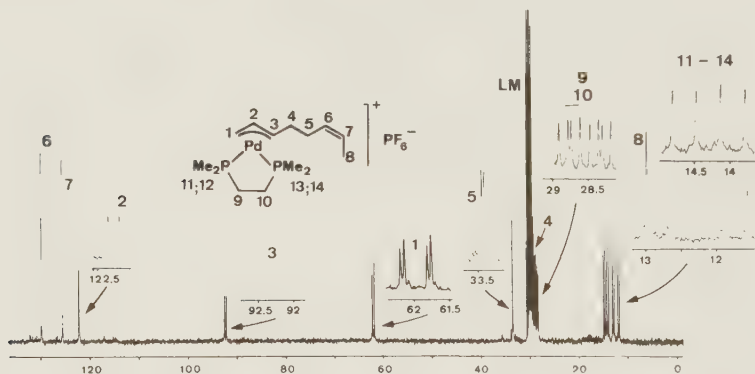


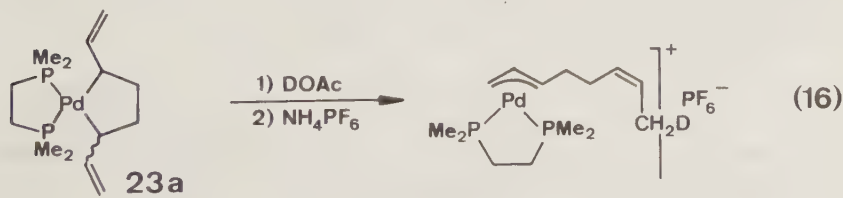
Abb.6: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 24 in  $\text{d}_6$ -Aceton bei  $+40^\circ\text{C}$

Das Spektrum weist 14 Signale auf (8 vom organischen Liganden und 6 vom Chelatphosphan), woraus hervorgeht, daß die  $\text{C}_8$ -Kette des Palladacyclopentans 23a beim Angriff von HX nicht gespalten wurde. Das Multiplett bei 62.0 ppm wird dem terminalen C-Atom C(1) zugeordnet; es stellt augenscheinlich den X-Teil eines ABX-Systems dar. Die Analyse der Multiplikette ergibt für  $J_{\text{PC}}$  Werte von 4.2 und 29.2 Hz. Ein analoges 1:1:1:1 Multiplett wird für C(3) beobachtet ( $\delta = 92.3$  ppm;  $J_{\text{PC}}=5.2$  und 30.3 Hz). Das meso-C-Atom C(2) erscheint als 1:2:1 Triplet

( $J_{P_A C} = 5.9$  Hz;  $J_{P_B C} = 5.9$  Hz). Das zur  $\eta^3$ -Allylgruppe  $\alpha$ -ständige Methylen-C-Atom C(4) gibt eine Resonanz bei 30.0 ppm. Der  $\beta$ -ständige Methylenkohlenstoff C(5) absorbiert bei 33.3 ppm ( $J_{P C} = 2.9$  Hz). Die Signale bei 128.8 und 125.6 ppm wurden C(6) und C(7) der unkomplexierten C=C-Doppelbindung zugeordnet; ihre Unterscheidung ist eindeutig, weil für C(6) aufgrund inkrementeller Beiträge ein gegenüber C(7), das nur methylsubstituiert ist, zu etwas tieferem Feld verschobenes Signal zu erwarten ist. Wichtig für die Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindung C(6)-C(7) ist das Signal für den Methylkohlenstoff bei 13.0 ppm. Dieser Wert ist charakteristisch für eine benachbarte cis-Doppelbindung. Der Übergang zur trans-Anordnung wäre mit einer Tieffeldverschiebung von ca. 5 ppm verbunden<sup>38)</sup>.

Das 400 MHz- $^1$ H-NMR-Spektrum von 24 (siehe exp. Teil) bestätigt die  $^{13}$ C-NMR-spektroskopisch ermittelte Struktur, wobei die Kopplung des meso-Protons H(1) mit dem anti-Proton H(5) ( $J_{1,5} = 12.9$  Hz) die syn-Substitution der  $\eta^3$ -Allylgruppe beweist.

Daß der Angriff des Protons bei der Umsetzung von 23a mit Säuren ausschließlich am terminalen Kohlenstoffatom der Vinylgruppe in 23a erfolgt, konnte ich durch ein Deuterierungsexperiment nachweisen (Gl. 16).



Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des deuteriummarkierten Komplexes 24 zeigt ein Triplet für den Methylenkohlenstoff, die durch die Kopplung von C(8) mit dem Deuteriumatom verursacht wird. Der  $\text{CH}_2\text{D}$ -Charakter des endständigen Kohlenstoffatoms der  $\text{C}_8$ -Kette in 24 wurde durch eine DEPT-Aufnahme<sup>39)</sup> bestätigt.

#### 2.3.4. Diskussion

Die Abhängigkeit des trans-cis-Verhältnisses von der Natur des zweizähligen Phosphans bei den Divinylpalladacyclopentan-Komplexen 23 ist in Tabelle 5 dargestellt.

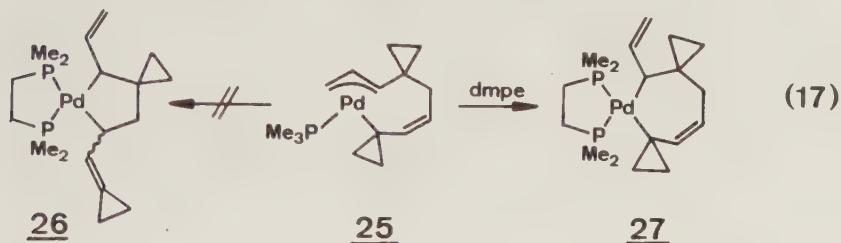
Tabelle 5: trans-cis-Verhältnisse der Komplexe 23

| $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PR}_2$ | trans- <u>23</u> (%) | cis- <u>23</u> (%) |
|----------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| a) R = Me                                                | 52                   | 48                 |
| b) R = (i-Pr)                                            | 75                   | 25                 |
| c) R = Cy                                                | 97                   | 3                  |

Die gefundenen Verhältnisse korrelieren mit dem sterischen Anspruch der an den Phosphoratomen gebundenen Alkylreste. Aus Modellen ist ersichtlich, daß eine trans-Anordnung der Vinylgruppen mit zunehmender Größe der Alkylsubstituenten bevorzugt wird, um "crowding" zu vermeiden.

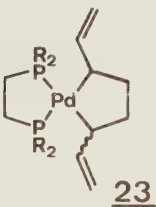
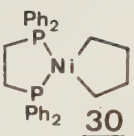
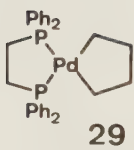
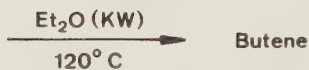
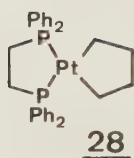
Interessant ist ein Vergleich unserer Ergebnisse mit dem eines Experimentes von BÜCH, der bei der Umsetzung des  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-}4,7(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexes 25 mit

$\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PMe}_2$  kein Palladacyclopentan 26 erhielt, sondern ein Palladacyclohepten 27 (Gl. 17)<sup>35)</sup>.



Möglicherweise ist der bei analogem Reaktionsverlauf zu erwartende Komplex 26 gegenüber 27 durch seine Cyclopropylden-Teilstruktur energetisch benachteiligt. Dieser Ringspannungseffekt wird sehr deutlich, wenn man sich die Aufweitung der C(2)-C(3)-Bindung um 0.4 Å beim Übergang von Cyclopropan zu exo-Methylenecyclopropan vergegenwärtigt.

Bemerkenswert ist die geringe thermische Stabilität der Komplexe 23 im Vergleich zu unsubstituierten Palladacyclopentanen und den entsprechenden Nickela- und Platinacyclen (Schema 5). DIVERSI<sup>40)</sup> hat gezeigt, daß das Palladacyclopentan 29 eine überraschende thermische Stabilität aufweist. Erst bei 12-stündigem Erhitzen werden Butene als Produkte der Pyrolyse erhalten. Für die analogen Platinacyclopentane hat WHITESIDES<sup>41)</sup> die Bildung von Butenen nachgewiesen, wenn er die Komplexe 28 bei 120°C in Ether oder Kohlenwasserstoffen erhitzte. Für das Nickelacyclopentan 30 hat GRUBBS<sup>42)</sup> die reduktive Kopplung zu Cyclobutan beobachtet. Die 1,4-Divinylpalladacyclopentane 23 dagegen ergaben quantitativ 1,3-Butadien als Produkt einer Rückspaltung ihrer C<sub>5</sub>-Kette. In



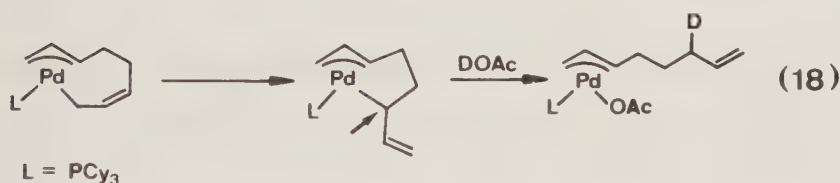
Schema 5

Lösung erfolgte die Zersetzung bereits bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , wobei  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf die Bildung eines  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ -Komplexes gaben. Komplexe dieses Typs wurden in unserer Arbeitsgruppe von JOSWIG untersucht<sup>37)</sup>.

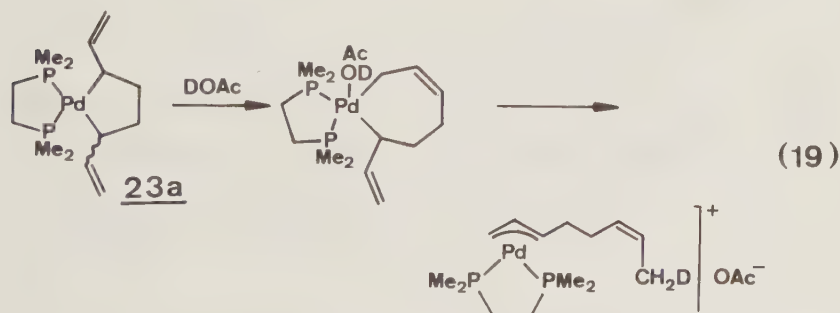
Die Lage der Doppelbindung in 24 und insbesondere die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von 23a mit deuterierter Es-

sigssäure die Markierung ausschließlich am terminalen C-Atom gefunden wurde, ist möglicherweise von Bedeutung für das Verständnis Pd-katalysierter Telomerisierungsreaktionen.

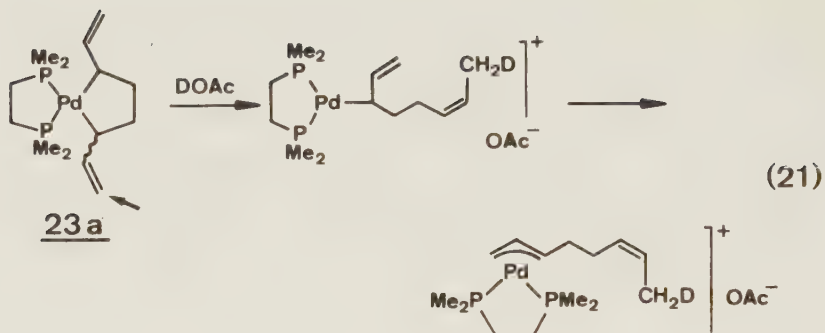
Die Bildung von 1-Acetoxy-6-Deutero-2,7-octadien durch Telomerisierung von Butadien und AcOD wurde bisher als Folge einer Deuterolyse der Pd-C-Bindung eines vinylsubstituierten Palladiumkomplexes verstanden (Gl. 18)<sup>30</sup>.



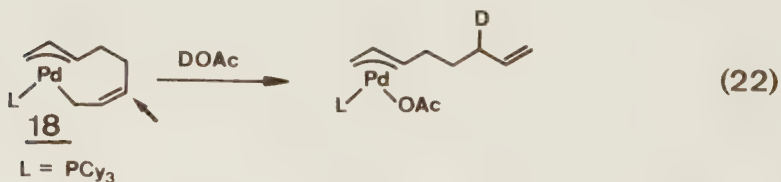
Eine mögliche Interpretation meines Markierungsexperimentes besteht darin, eine Umlagerung einer 3- $\eta^1$ -Allylgruppe in 23a in eine 1- $\eta^1$ -Allylgruppe mit anschließender Addition der Säure an die Pd-C-Bindung anzunehmen (Gl. 19).



Es ist auch möglich, daß ein direkter Angriff des Deuteriums am terminalen C-Atom einer Vinylgruppe in 23a stattfindet (Gl. 21).



Dieser Vorschlag ist mit den Resultaten der Telomerisierungsreaktionen konsistent, wobei analog ein direkter Angriff des Deuteriums am C(6) eines  $\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})$ -Komplexes 18 postuliert werden kann (Gl. 22).



Diese Vorschläge sind mit der gebotenen Vorsicht der Interpretation zu verstehen: Möglicherweise verlaufen Pd-katalysierte Reaktionen von 1,3-Dienen nach verschiedenen Mechanismen - abhängig von den angewandten Substraten und Reaktionsparametern.

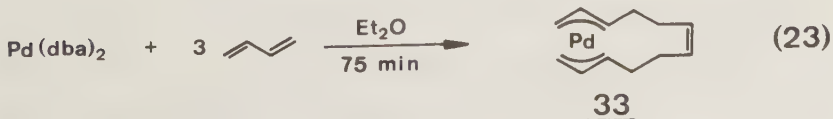
### 3. Modellkomplexe zur Pd-katalysierten Trimerisierung von Butadien

MEDEMA und VAN HELDEN haben 1971 gezeigt, daß Butadien in Gegenwart von  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-Acetat linear trimerisiert wird, wobei sie den Zweikernkomplex  $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  isolieren konnten<sup>20)</sup>. KEIM hat 1963 die Bildung von Dodekatetraenen bei der Umsetzung von Butadien mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  beobachtet<sup>19)</sup>. Seine Vermutung, daß im Zuge dieser Trimerisierung ein monometallischer  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ -Komplex durchlaufen wird, veranlaßte mich, die Wirkung von Butadien auf vorgefertigte bzw. in situ erzeugte Pd(O)-Species zu studieren.

#### 3.1. $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$

##### 3.1.1. Darstellung

Die Darstellung von  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  33 gelang durch Umsetzung von Bis(dibenzylidenaceton)Palladium(0) mit überschüssigem Butadien in Ether (Gl. 23). Die Verwendung anderer Pd(O)-Komplexe, z.B.  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{dba})]$  war möglich, aber präparativ weniger ergiebig.



### 3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Im Massenspektrum waren neben dem  $M^+$ -Peak ( $m/z=268$ ) Peaks bei  $m/z=214$ , 160 und 106 zu beobachten, die einer sukzessiven Abspaltung von drei Butadieneinheiten entsprechen. Die IR-Banden bei  $1511$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  wurden einer  $\eta^3$ -Allylgruppe und einer C=C-Doppelbindung zugeordnet. Das bei  $-30^\circ\text{C}$  aufgenommene  $^{13}\text{C}\ ^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abb.7 dargestellt.

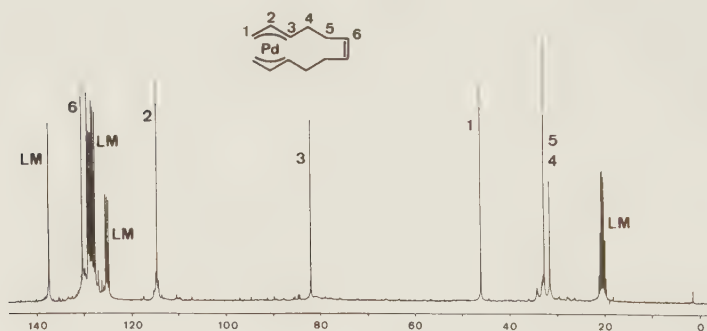


Abb.7: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 33  
in  $d_8$ -Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$

Die symmetrische Anordnung der  $C_{12}$ -Kette um das Metallatom folgt aus der Beobachtung von nur sechs Signalen. Die Signale bei 46.6, 115.1 und 82.1 ppm werden C(1), C(2) und C(3) zugeordnet und zeigen zusammen mit den erwarteten Multiplizitäten und geminalen Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  das für eine  $\eta^3$ -Allylgruppe typische Muster. Die Methylenkohlenstoffe C(4)

und C(5) erscheinen bei 33.1 und 31.7 ppm, wobei eine Zuordnung nicht vorgenommen wurde. Das Signal für C(6) bei 130.7 ppm entspricht einer nichtkomplexierten C=C-Doppelbindung. Ihre cis-Konfiguration wird durch die Signallage für C(5) bei ca. 30 ppm (vide supra) nahegelegt, der für eine syn-periplanare Anordnung der zueinander  $\gamma$ -ständigen Methylengruppen bei C(5) und C(5') zu erwarten ist<sup>43)</sup>. Die chemische Verschiebung für C(5) beim trans-konfigurierten  $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  10 z.B. ist mit 40.5 ppm deutlich größer. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $d_8$ -Toluol und  $d_8$ -THF waren praktisch identisch; THF tritt also nicht mit dem Metall in Wechselwirkung.

Unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle Signale paarweise auf, woraus hervorgeht, daß in diesem Temperaturbereich entweder eine unsymmetrische oder zwei je symmetrische Species vorliegen. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten durch Messung der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen gelang nicht, da die Löslichkeit des  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ -Komplexes im erforderlichen Temperaturbereich  $-100$  bis  $-80^\circ\text{C}$  zu gering war. Die Vereinfachung der Spektren oberhalb  $-80^\circ\text{C}$  ist infolgedessen entweder auf eine Umlagerung der  $\text{C}_{12}$ -Kette zu einer symmetrischen Anordnung oder zwei rasch äquilibrierende Isomere zurückzuführen.

Das 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 33 ist in Abb.8 dargestellt. Die bereits im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennbare Symmetrie des Komplexes ist auch hier sichtbar: Für 18 H-Atome werden nur 9 Absorptionen gefunden. Das Aufspaltungsmuster für das Proton

H(10) zeigt den XX'-Teil eines AA'BB'XX'-Systems, bei dem die beiden inneren Linien zusammenfallen. Das Multiplett liegt im

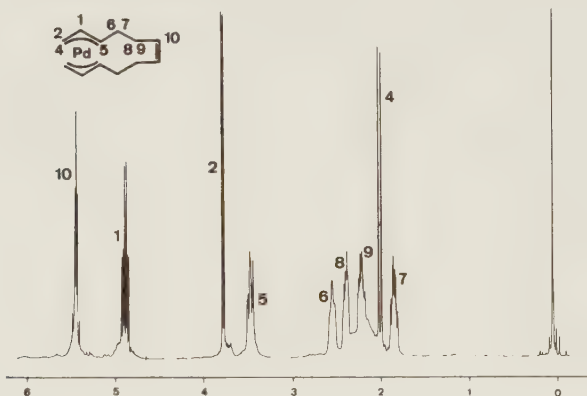


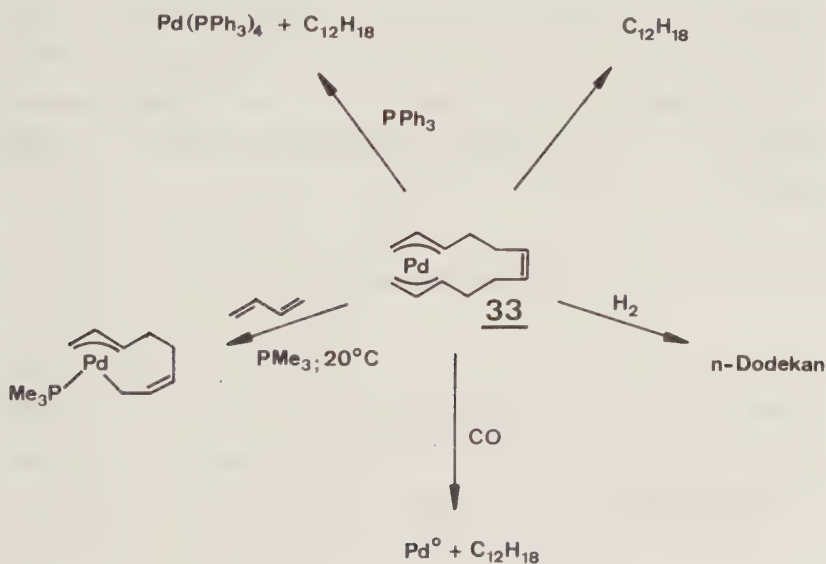
Abb.8: 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 33 in CDCl<sub>3</sub> bei -30°C

typischen Bereich für unkomplexierte C=C-Doppelbindungen. Die cis-Konfiguration der Doppelbindung C(6)-C(6') folgt aus Entkopplungsexperimenten in Verbindung mit einer Spektrensimulation: Die gefundene Kopplung von 10.0 Hz für die olefinischen Protonen ist charakteristisch für eine unkomplexierte cis-Doppelbindung. Das meso-Proton H(1) bei 4.88 ppm erscheint als Dublett von Triplets. Seine Kopplungen mit den übrigen Protonen der  $\eta^3$ -Allylgruppe sind analog zu den bisher diskutierten  $\eta^3$ -Allylkomplexen des Palladiums. Für einen Strukturvorschlag wichtig ist insbesondere die Kopplung des meso-Protons H(1) mit dem anti-Proton H(5) ( $J_{1,5}=12.4$  Hz), die die syn-Substitution der Allylgruppe beweist. Die Signale der

Protonen der Methylengruppen erscheinen bei 2.55, 1.84, 2.39 und 2.22 ppm und werden H(6), H(7), H(8) und H(9) zugeordnet.

### 3.1.3. Chemische Eigenschaften

Einige Reaktionen des Dodeka-2,6,10-trien-1,12-diylpalladium(II) 33 sind in Schema 6 zusammengefaßt.  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  33 zersetzte sich oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  zu einem Gemisch isomerer  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung aus-



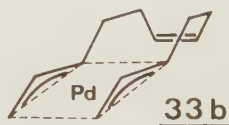
Schema 6

schließlich n-Dodekan ergaben. Die Lage der Doppelbindungen im primär gebildeten n-Dodekatetraen konnte dabei nicht festgelegt werden, da das während der Reaktion ausgeschiedene Pal-

ladium isomerisierend wirkt. Auch bei der direkten Hydrierung von 33 wurde n-Dodekan erhalten. Die Reaktion mit überschüssigem  $\text{PPh}_3$  führte zur Bildung von Tetrakis(triphenylphosphan)Palladium(0), wobei gleichzeitig ein Gemisch elf linearer  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kohlenwasserstoffe freigesetzt wurde. Gegenüber CO erwies sich 33 bei tiefer Temperatur als stabil. Bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde der organische Rest unter Abscheidung elementaren Palladiums verdrängt, wobei abermals mehrere isomere lineare  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kohlenwasserstoffe isoliert wurden. Produkte einer CO-Einschiebung konnten nicht isoliert werden. Auch mit Reagentien wie  $\text{CO}_2$ , Isonitrilen und Isocyanaten fand keine Reaktion statt. In Gegenwart eines Äquivalents  $\text{PMe}_3$  und überschüssigen Butadiens wurde beim Aufwärmen der Probe die Bildung von  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18d  $^{31}\text{P}$ -NMRspektroskopisch nachgewiesen.

#### 3.1.4. Diskussion

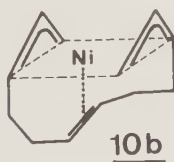
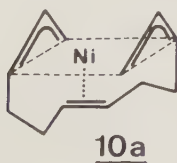
Die verfügbaren NMR-Daten (vide supra) gestatten nicht, eine eindeutige Struktur für 33 zu formulieren: Es muß offenbleiben, ob bei  $-80^\circ\text{C}$  ein unsymmetrischer Komplex oder - wahrscheinlicher - zwei je symmetrische Isomere wie 33a und 33b



vorliegen, die bei höherer Temperatur entweder in einen Komplex mit symmetrischer Anordnung der  $C_{12}$ -Kette um das Metall umlagern oder rasch äquilibrieren.

Die Existenz zweier Isomerer ist bei  $[M(\eta^3-C_3H_5)_2]$ -Komplexen ( $M=Ni, Pd, Pt$ ) seit langem bekannt<sup>44)</sup>. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde für  $[Ni(\eta^3-2-MeC_3H_4)_2]$  nachgewiesen, daß die  $\eta^3$ -Allylgruppen bei einem Isomer trans-ständig sind<sup>45)</sup>. Für  $[Ni(\eta^3-Cyclooctatrienyl)_2]$  wurde ausschließlich die trans-Anordnung der  $\eta^3$ -Allylgruppen gefunden. Die cis-Anordnung der  $\eta^3$ -Allylgruppen konnte bei Phosphanaddukten wie  $[Ni(PCy_3)(\eta^3-C_9H_{12})]$ <sup>46)</sup> und  $[Ni(PMe_3)(\eta^3-C_3H_5)_2]$ <sup>47)</sup> sowohl röntgenographisch als auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, während ein entsprechender Beweis bei den einfachen Allylverbindungen noch aussteht. Allerdings geben die Produkte der Reaktion von  $[Ni(\eta^3-C_3H_5)_2]$  mit Diazomethan gute Hinweise auf die Existenz eines Isomers mit cis-ständigen  $\eta^3$ -Allylgruppen<sup>48)</sup>.

Es ist aufschlußreich, die  $C_{12}$ -Kette des Palladiums mit sowohl der des homologen Nickels<sup>49,50)</sup> als auch mit verwandten Komplexen des Molybdäns, Wolframs und Rutheniums zu vergleichen. NMR-Studien am  $[Ni(\eta^3, \eta^3-C_{12}H_{18})]$  10 zeigen, daß



10 als Gemisch zweier Isomere 10a und 10b vorliegt, die beide anti-substituierte, cis-ständige  $\eta^3$ -Allylgruppen und eine am Metall koordinierte trans-Doppelbindung aufweisen (vergl. Tab. 6), wobei sich die beiden Formen lediglich in der Anordnung des "Bügels" C(5)-C(6)-C(6')-C(5') unterscheiden<sup>44,51</sup>). Bemerkenswert ist, daß beim  $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  NMR-Messungen bereits bei 0°C den Nachweis der Isomere 10a und 10b gestatten.

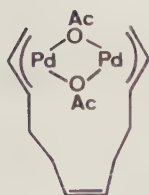
Tabelle 6: Vergleich der Komplexe 10 und 33

|                 | $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ | $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ |
|-----------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $\eta^3$ -Allyl | anti-substituiert<br>cis ständig                         | syn-substituiert                                         |
| C=C             | trans<br>komplexiert                                     | cis<br>nicht komplexiert                                 |
| Isomere         | 2 Isomere                                                | 2 Isomere oder<br>eine unsymm. Form                      |

Für  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  dagegen (vergl. Tab. 6) habe ich syn-substituierte  $\eta^3$ -Allylgruppen und eine nicht am Metall komplexierte Doppelbindung mit cis-Konfiguration nachgewiesen. Die Existenz zweier Formen (bzw. einer unsymmetrischen Form) war erst bei -80°C erkennbar, wobei aus den Spektren nicht hervorgeht, ob es sich um zwei Isomere bzw. Konformere oder um einen unsymmetrischen Komplex handelt.

Dichloro(dodeka-2,6,10-trien-1,12-diyl)ruthenium(IV)<sup>52</sup>) 34 und (Dodeka-2,6,10-trien-1,12-diyl)molybdän- bzw. -wolframdicar-

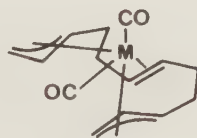
bonyl (35) und (36) enthalten  $C_{12}H_{18}$ -Ketten mit trans-ständigen, syn-substituierten  $\eta^3$ -Allylgruppen und einer am Metall komplexierten trans-Doppelbindung<sup>53</sup>). Schließlich habe ich den von MEDEMA und VAN HELDEN<sup>20,54</sup>) beschriebenen Komplex  $[Pd_2(OAc)_2(\eta^3, \eta^3-C_{12}H_{18})]$  31 nach einer verbesserten Methode dargestellt (siehe exp. Teil) und die bisher nicht publizierten Daten zu Vergleichszwecken ermittelt. 31 verfügt über syn-substituierte  $\eta^3$ -Allylgruppen und eine nichtkomplexierte cis-Doppelbindung.



31



34



35: M=Mo

36: M=W



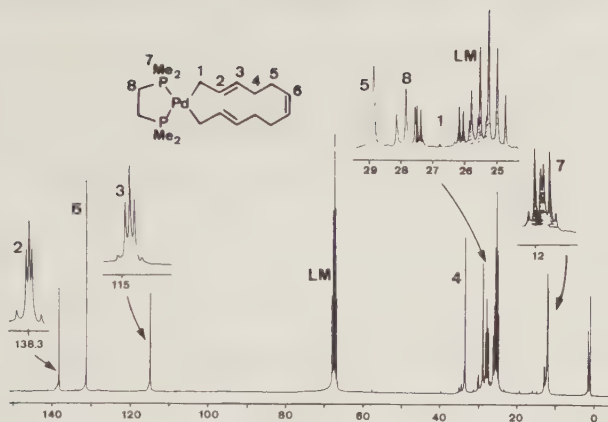


Abb.9: 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 37a  
in  $\text{d}_8$ -THF bei  $-30^\circ\text{C}$

Eine tetraedrische Koordination kann damit ausgeschlossen werden. Das gleiche qualitative Bild zeigen C(2) und C(3), deren Resonanzen bei 138.3 und 114.9 ppm liegen und das Aufspaltungsmuster des X-Teils eines  $\text{AA}'\text{X}$ -Systems aufweisen. Charakteristisch sind die Signallagen für C(4) und C(5): Aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an Cycloolefinen ist bekannt, daß Methylen-C-Atome, die sich in  $\alpha$ -Position zu einer cis-Doppelbindung befinden, bei ca. 28 ppm erscheinen. Bei einer trans-Doppelbindung dagegen liegt das Signal tieffeldverschoben bei ca. 33 ppm<sup>38,55</sup>). Die Signallagen von C(4) bei 33.4 und C(5) bei 28.9 ppm deuten daher auf die trans-Konfiguration der Doppelbindung C(2)-C(3) und die cis-Konfiguration der Doppelbindung C(6)-C(6'). Das Signal für C(6) liegt mit 131.3 ppm im olefinischen Bereich und entspricht dem Wert, der auch beim

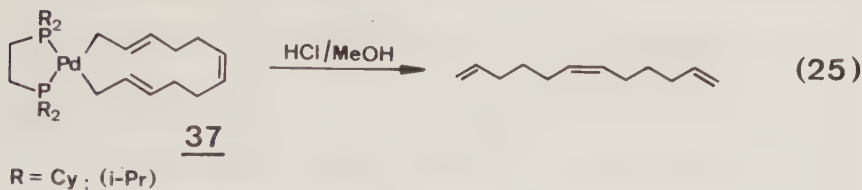
cis-konfigurierten  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  gefunden wurde ( $\delta=130.7$  ppm). Die Phosphan-Methyl Resonanz C(7) bei 11.9 ppm zeigt ein Aufspaltungsmuster, das für den X-Teil eines ABX-Systems infolge Isotopenverschiebung kennzeichnend ist (6 Linien), während C(8) ein Pseudotriplett bei 27.9 ppm verursacht.

Das 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe exp. Teil) unterstützt diese Zuordnungen. Das Dublett bei 2.71 ppm, sowie die Multipletts bei 6.10 und 5.63 ppm werden den Protonen H(1), H(2) und H(3) der  $\eta^3$ -Allylgruppe zugeordnet. Die trans-Konfiguration der Doppelbindung C(2)-C(3) folgt aus dem großen Wert (14.9 Hz) für die geminale Kopplung zwischen H(2) und H(3). Die Methylenprotonen H(4) und H(5) geben ein breites Signal bei 2.46 ppm. Das olefinische Proton H(6) erscheint als Multiplett bei 5.49 ppm. Die Kopplungskonstante zum H(6') ließ sich nicht ermitteln, so daß die cis-Konfiguration der Doppelbindung C(6)-C(6') NMR-spektroskopisch nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Sie wurde aus der Struktur des Produktes der Verdrängung mit methanolischer Salzsäure abgeleitet (vide infra).

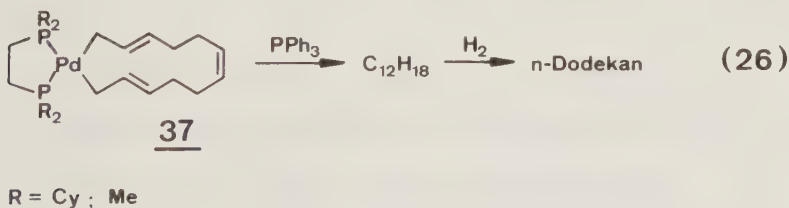
### 3.2.3. Chemische Eigenschaften

Die Strukturaufklärung der Palladacyclotridecatriene 37 mittels NMR (vide supra) vermochte keinen eindeutigen Nachweis für die cis-Konfiguration der Doppelbindung C(6)-C(6') zu geben. Einen chemischen Beweis erbrachte die Umsetzung der Palladatridecatriene 37 mit methanolischer Salzsäure, die ausschließlich cis-1,6,11-Dodekatrien 38 ergab (Gl. 25), das MS-

und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde (siehe exp. Teil).



Aufschlußreich war die Beobachtung, daß bei der Verdrängung des organischen Liganden von 37 mit überschüssigem Triphenylphosphan ein Gemisch fünf isomerer linearer  $C_{12}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffe ergab, das ausschließlich zu n-Dodekan hydriert wurde (Gl. 26). Die Zersetzung von 37a bei Raumtemperatur führte ebenfalls zur Bildung mehrerer linearer Dodekatetraene.



#### 3.2.4. Diskussion

In seinen eleganten Arbeiten hat WHITESIDES gezeigt, daß die Thermolyse von Platinacycloalkanen zu Alkenen führt, wobei 5- und 6-gliedrige Metallacyklen im Vergleich zu ihren acyclischen Analoga und dem konformativ beweglicheren Platinacycloheptan eine bemerkenswerte thermische Stabilität aufweisen, die er auf die Tatsache zurückgeführt hat, daß die  $M-C-C-H$  Diederwinkel in diesen Verbindungen deutlich von  $0^\circ$

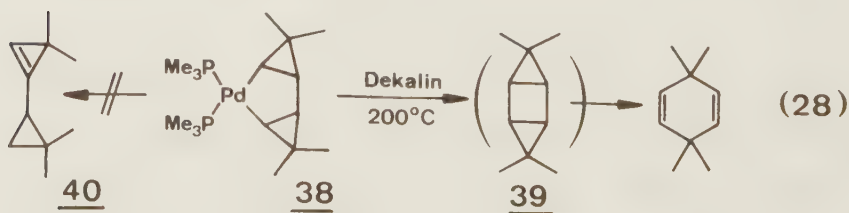
abweichen und damit eine  $\beta$ -H-Eliminierung erschweren<sup>56)</sup>. Für Palladacyclopentane ist eine vergleichbare thermische Stabilität aus den Arbeiten DIVERSIS bekannt<sup>40)</sup>.

Treten weitere Faktoren hinzu, die eine  $\beta$ -H-Eliminierung erschweren, werden auch cyclische Produkte gebildet.

Bei der Thermolyse von Platinacycloalkanen in Lösungsmitteln, die zur oxidativen Addition geeignet sind, etwa in Methylenchlorid, hat WHITESIDES neben Alkenen Cycloalkane und homologe Cycloalkane, die durch den Einbau einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe aus dem Solvens entstehen, gefunden (Gl.27)<sup>41)</sup>.



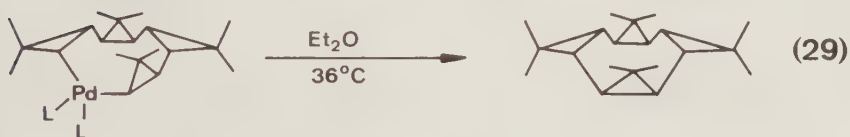
BÜCH erhielt bei der Zersetzung des Palladacyclopentans 38 bei  $200^\circ\text{C}$  3,3,6,6,-Tetramethyl-cyclohexa-1,4-dien, das als Folgeprodukt des intermediären Ringschlußproduktes 39 anzuse-



hen ist<sup>35)</sup> (Gl. 28). Vermutlich findet die reduktive Kopplung in diesem Fall nur statt, weil die konkurrierende  $\beta$ -H-Eliminierung wegen der Ringspannung der Cyclopro-

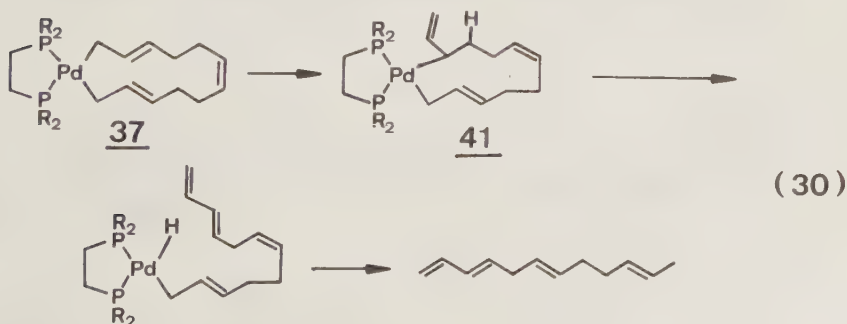
pen-Teilstruktur in 40 energetisch ungünstig ist.

Auch die Struktur der Palladacyclotridecatriene 37 machte eine  $\beta$ -H-Eliminierung unwahrscheinlich, so daß das Ausbleiben einer reduktiven Kopplung bei Thermolyse und Verdrängung bemerkenswert ist, zumal bekannt ist, daß die Zersetzung eines 9-gliedrigen Palladacyclus bereits in siedendem Ether erfolgt, wobei ausschließlich das Ringschlußprodukt gefunden wird (Gl. 29) <sup>35</sup>).



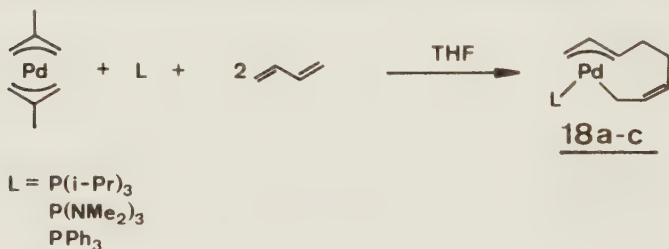
$\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$

Es liegt nahe, daher das Ausbleiben einer reduktiven Kopplung bei den Metallacyclen als Folge einer Umlagerung in den vinylsubstituierten Komplex 41 mit anschließender  $\beta$ -H-Eliminierung zu interpretieren (Gl. 30).

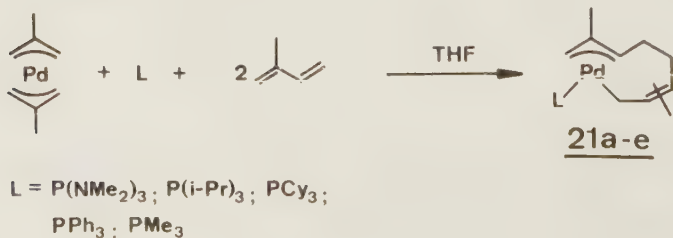


#### 4. Zusammenfassung

1. Durch Umsetzung von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  mit Butadien in Gegenwart eines Phosphans L gelang die Darstellung der  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe 18 ( $\text{L}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ). Unabhängig vom Phosphan wird ausschließlich eine  $\eta^1, \eta^3$ -Allyl-Anordnung der  $\text{C}_8$ -Kette beobachtet.

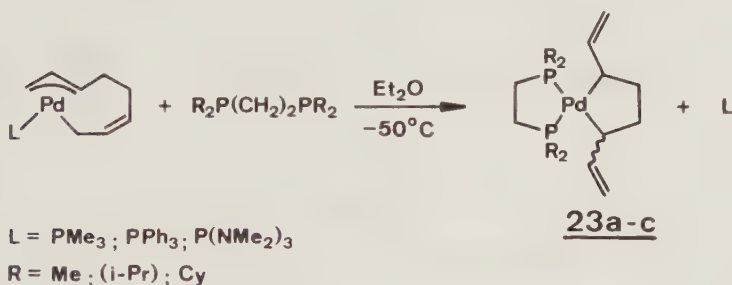


2. Bei der Umsetzung von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  mit Isopren in Anwesenheit eines Phosphans L erhielt ich  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe 21 ( $\text{L}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ). Dabei wurden ausschließlich die Isomeren 2,6-21 und 2,7-21 erhalten, deren Verhältnis von der Natur des Phosphans abhängig war. Bei der Reduktion von  $\text{PdCl}_2$  mit  $\text{Mg}(\text{Anthracen})$  in Gegenwart von Phosphan und Isopren bei  $-30^\circ\text{C}$  dagegen wurde ausschließlich das 2,6-Isomer beobachtet.



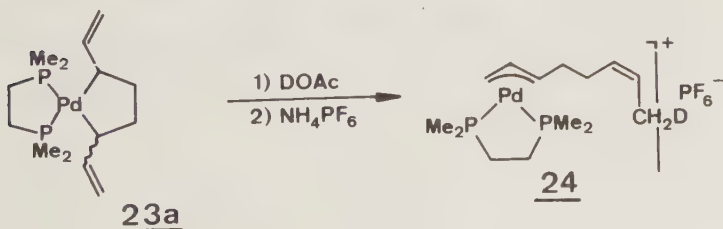
Der Einfluß thermodynamischer und kinetischer Kontrolle bei der Produktbildung wurde diskutiert.

3. Durch Umsetzung von  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  mit zweizahnigen Phosphanen  $\text{R}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PR}_2$  erhielt ich die 1,4-Divinyl-palladacyclopentane 23 ( $\text{R}=\text{Me}$ , (*i*-Pr), Cy) als Gemisch von cis- und trans-Isomeren, deren Verhältnis von der Natur des



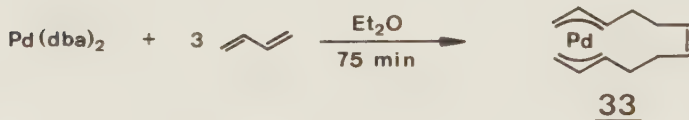
Chelatliganden abhing und mit sterischen Parametern korreliert wurde.

4. Die Umsetzungen von 23a mit Säuren  $\text{HX}$  führte zu ionischen  $\eta^3$ -Allylkomplexen, die in Form des Hexafluorophosphat-Komplexes 24 charakterisiert wurden. Bei der Umsetzung von 23a mit  $\text{DOAc}$  erfolgte der Angriff des



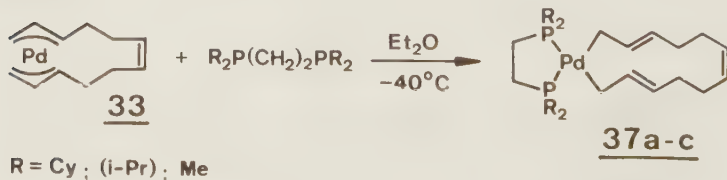
Deuteriums ausschließlich am terminalen Kohlenstoffatom der Vinylgruppe in 23a.

5. Durch Umsetzung von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) mit Butadien gelang die Darstellung von  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  33, das vollständig charakterisiert wurde. 33 verfügt über syn-substituierte  $\eta^3$ -Allylgruppen und eine cis-Doppelbin-



dung, die nicht am Metall koordiniert ist. Durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde eine symmetrische Anordnung der  $\text{C}_{12}$ -Kette um das Metallatom nachgewiesen.

6. Bei der Umsetzung von 33 mit zweizähnigen Phosphanen  $\text{R}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PR}_2$  erhielt ich die Palladacyclotridecatiene 37. Die Verdrängung des organischen Restes durch Reaktion mit überschüssigem  $\text{PPh}_3$  ergab lineare  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kohlenwasserstoffe, die zu n-Dodekan hydriert wurden.



7. Die Bedeutung der Komplexe 18, 21, 23 und 24 für das Verständnis der Mechanismen Pd-katalysierter Dimerisierungen und Telomerisierungen von 1,3-Dienen sowie die Cocyclisierung von 1,3-Dienen mit Heteroolefinen und die Relevanz der Komplexe 33 und 37 für die Pd-katalysierte lineare Trimerisierung wurden diskutiert.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Darstellung und Reinigung der Edukte

Fast alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten metallorganischen Verbindungen sind luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Alle Arbeiten wurden daher unter Argon in zuvor ausgeheizten Glasapparaturen mit der üblichen Inertgastech<sup>57)</sup>nik durchgeführt.

Lösungsmittel: Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet und über Na/K-Legierung in Umlaufapparaturen unter Argon destilliert. Methylenchlorid, Chloroform und Aceton wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und unter Argon destilliert. Methanol wurde über Molekularsieb der Porengröße 3 Å (MERCK), aktiviert bei 185°C i.HV., vorgetrocknet und unter Argon über Magnesium getrocknet und destilliert. Deuterierte Lösungsmittel ( $\text{d}_8$ -Toluol,  $\text{d}_8$ -THF,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{d}_6$ -Aceton) wurden mit den entsprechenden Trocknungsmitteln 36 h bei RT gerührt und unter Argon destilliert.

Gase: Butadien wurde über mit Molekularsieb der Porengröße 4 Å (MERCK) gefüllte Säulen geleitet und anschließend bei 0°C mit Monoethoxydiethylaluminium gerührt und abdestilliert. Wasserstoff (MESSER-GRIESHEIM; 99.9%), Kohlenmonoxid (BASF; 99.3%) und Kohlendioxid (ROMMENHÖLLER) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Phosphorhaltige Liganden: Eine umfassende Darstellung der

Chemie der Phosphane unter dem Aspekt von Synthese und Eigenschaften haben KOSOLAPOFF und MAIER<sup>58)</sup> vorgelegt. Tricyclohexylphosphan<sup>59)</sup>, Trimethylphosphan<sup>60)</sup> und dcpe<sup>61)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Tris(dimethylamino)-phosphan, Triisopropylphosphan, Triphenylphosphan und TOPP waren im Institut vorhanden und wurden durch Destillation bzw. durch Umkristallisation gereinigt. Tri-tert.-butylphosphan und dmpe wurden in käuflicher Form (VENTRON) verwendet. Das Chelatphosphan dippe wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. T.Joswig zur Verfügung gestellt<sup>37)</sup>.

Metalle und Metallchloride: Magnesium (VENTRON),  $[\text{PdCl}_2]$ ,  $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_6]$  und  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  (alle HERAEUS) wurden direkt in käuflicher Form verwendet.

Säulenmaterial: Florisil (ROTH), 100-200 mesh, und Avicel (MERCK) wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Organische Verbindungen: Allylchlorid (SOLVAY) und 2-Methylallylchlorid (SHELL) wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und unter Argon destilliert. Anthracen (RÜTTIGERS) wurde in käuflicher Form verwendet. Dibenzylidenaceton<sup>62)</sup> wurde nach Literaturangaben hergestellt.

Metallorganische Verbindungen: Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt:  $[\text{MgCl}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$  und  $[\text{MgCl}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$  nach<sup>63)</sup>.  $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2]$  und  $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\}_2]$  durch Reduktion von  $\text{PdCl}_2$  mit CO in Gegenwart der entsprechenden Allylchloride<sup>64)</sup>.  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$

und  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  nach<sup>57)</sup>;  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{OCH}_3)]$  nach<sup>17)</sup>  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  nach<sup>65)</sup>. Zur Darstellung von  $[\text{Mg}(\text{Anthracen})]$ <sup>66)</sup> wurden Magnesium - aktiviert mit einem Tropfen Ethylbromid - und Anthracen in THF 2 d bei RT gerührt, das Produkt abfiltriert, mit THF und Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Der THF-Gehalt wurde indirekt titrimetrisch ermittelt.

## 5.2. Spektroskopische Messungen

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie: Geräte: Bruker WP 80 (80 MHz) und Bruker WH 400 (400 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten angegeben. Als Standard diente bei Metallkomplexen das entsprechende deuterierte Lösungsmittel, bei rein organischen Verbindungen TMS.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie: Gerät: Bruker WM 300 (75.5 MHz). Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem <sup>13</sup>C-Gehalt aufgenommen. Die Resonanzlagen der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektren sind auf der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben. Als Standard diente das entsprechende deuterierte Lösungsmittel. Die Angaben der Signalmultiplizitäten beziehen sich auf die Signale im <sup>13</sup>C-gated-decoupled-Spektrum.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie: Gerät: Bruke WP 80 (32.4 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind auf der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben und beziehen sich auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externen Standard.

Infrarot-Spektroskopie: Gerät: FT-IR-Spektrometer 7199 der Nicolet Instrument Corporation; Bereich:  $4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden von KBr-Preßlingen aufgezeichnet. Bandenlagen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Form und Intensität der Banden werden nicht gekennzeichnet. Es werden jeweils nur für die Verbindung charakteristische Banden berücksichtigt.

Massenspektroskopie: Gerät: Varian MAT CH 5 (für GC-MS-Kopplungen: Varian CH 7 in Kombination mit dem Gaschromatographen Varian 1440-1). Ionisationspotential: 70 eV. Es werden nur die wichtigsten Fragmentationen aufgeführt (m/z-Werte) unter Verzicht auf Intensitätsangaben.

### 5.3. Analysenverfahren

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d.Ruhr, durchgeführt.

Hydrierungen: Eine definierte Menge des jeweiligen Metallkomplexes wurde, entsprechend seiner thermischen Stabilität, in Toluol bzw. THF aufgenommen, das Schlenckgefäß anevakuiert, mit  $\text{H}_2$  belüftet und der Komplex unter magnetischer Rührung hydriert, wobei der Verlauf der Gasaufnahme aufgezeichnet wurde (Hydrierkurve). Gasförmige Reaktionsprodukte wurden in eine evakuierte Glasampulle überführt und massenspektroskopisch untersucht (vergl. unter 5.3.: Gasanalysen). Flüchtige Bestandteile wurden umkondensiert und durch analytische Gaschromatographie untersucht.

Verdrängungen mit CO: Eine Lösung des Metallkomplexes in Toluol bzw. THF wurde an der Gasbürette in einer CO-Atmosphäre gerührt. Aufarbeitung und Analyse wie bei der Hydrierung.

Verdrängungen mit  $\text{PPh}_3$ : Eine abgewogene Menge des entsprechenden Metallkomplexes wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Triphenylphosphan versetzt. Die Mischung wurde in ein auf  $100^\circ\text{C}$  vorgewärmtes Ölbad gebracht und die flüchtigen Produkte unter diesen Bedingungen i.Vak. abdestilliert und gaschromatographisch untersucht.

Gasanalysen: Die Zusammensetzung von Gasgemischen wurde aus den mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Die Volumina der untersuchten Gasgemische wurden bei RT an der Gasbürette bestimmt. Zur Berechnung der Äquivalentmengen gingen wir von einem Molvolumen von 24 l aus. Die Massenspektren fester Substanzen wurden unter fraktionierender Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH 5 gemessen. Die Kontrolle der Probenhomogenität und der Nachweis der beim Verdampfungsvorgang auftretender Thermolyseprodukte wurde durch den Vergleich mit gespeicherten Spektrenserien gewährleistet<sup>67)</sup>.

5.4. Herstellung von  $\left[ \text{PdL}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4) \right]\text{-}$ ,  
 $\left[ \text{Pd}_2\text{L}_2(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]\text{-}$  und  $\left[ \text{Pd}(\text{L-L})(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]\text{-}$   
Komplexen

Die Umsetzung von  $\left[ \text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]$  mit Monophosphanen (L) zu Komplexen des Typs  $\left[ \text{PdL}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4) \right]$ , deren Umwandlung in Komplexe der Form  $\left[ \text{Pd}_2\text{L}_2(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]$ , die Umsetzung von  $\left[ \text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]$  mit zweizähligen Phosphanen (L-L) zu Komplexen der Zusammensetzung  $\left[ \text{Pd}(\text{L-L})(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]$  hat SCHICK in seiner Dissertation<sup>57)</sup> beschrieben. Im Verlauf dieser Arbeit stellte ich zu Vergleichszwecken weitere Verbindungen dieser Art her und ihre Darstellung wird hier kurz beschrieben. Die Komplexe wurden durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert.

5.4.1.  $\left[ \text{Pd}\{ \text{P}(\text{NMe}_2)_3 \}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4) \right]$

D a r s t e l l u n g

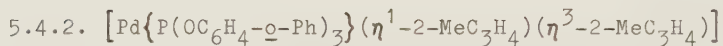
4.51 g (20.82 mmol)  $\left[ \text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2 \right]$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in 50 ml Pentan gelöst. 3.8 ml (20.82 mmol) Tris(dimethylamino)-phosphan wurden zugetropft und die Lösung 60 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Die gelbe Verbindung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, mit 50 ml Pentan gewaschen und bei  $-40^\circ\text{C}$  1 d i.HV getrocknet. Ausbeute: 7.28 g (19.17 mmol; 92 % d.Th.)

### C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{32}N_3P_1Pd_1$  (MG=379.8)

|      | %C    | %H   | %N    | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| ber. | 44.27 | 8.49 | 11.06 | 8.16 | 28.01 |
| gef. | 44.30 | 8.42 | 11.20 | 8.22 | 27.93 |

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-50^\circ C$ ):  $\delta = 133.2$



### D a r s t e l l u n g

1.98 g (9.14 mmol)  $[Pd(\eta^3-2-MeC_3H_4)_2]$  wurden bei  $-78^\circ C$  in 40 ml Pentan suspendiert, 4.92 g (9.14 mmol)  $P(OC_6H_4-\underline{o}-Ph)_3$  zugegeben und die weiße Suspension 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wurde bei  $-78^\circ C$  über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, mit 50 ml Pentan gewaschen und bei  $-40^\circ C$  1 d i.HV. getrocknet. Ausbeute: 6.14 g (8.1 mmol; 89 % d.Th.).

### C h a r a k t e r i s i e r u n g

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -THF;  $-50^\circ C$ ):  $\delta = 136.6$

Elementaranalyse:  $C_{44}H_{41}P_1Pd_1$  (MG=755.2)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 69.98 | 5.47 | 4.10 | 14.09 |
| gef. | 70.10 | 5.45 | 3.96 | 13.92 |

5.4.3.  $[Pd\{P(NMe_2)_3\}\{\mu-(\eta^3-2-MeC_3H_4)\}]_2$

### Darstellung

1 g (4.6 mmol)  $[Pd\{P(NMe_2)_3\}(\eta^1-2-MeC_3H_4)(\eta^3-2-MeC_3H_4)]$  wurden in 50 ml Ether gelöst und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird 4-mal mit je 10 ml Ether gewaschen und bei Raumtemperatur i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 1.26 g (1.94 mmol; 84% d.Th.).

### Charakterisierung

Elementaranalyse:  $C_{20}H_{50}N_6P_2Pd_2$  (MG=649.4)

|      | %C    | %H   | %N    | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| ber. | 36.99 | 7.76 | 12.94 | 9.54 | 32.77 |
| gef. | 37.11 | 7.80 | 12.96 | 9.41 | 32.59 |

$^{31}P$ -NMR (32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ C$ ):  $\delta = 132.3$

5.4.4.  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\mu-(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)) ]_2$

D a r s t e l l u n g

Zu einer Lösung von 2.65 g (12.2 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in 50 ml THF pipettierte man 2.37 ml (1.96 g; 12.2 mmol) Triisopropylphosphan. Man rührte 40 h bei Raumtemperatur und filtrierte den leuchtend gelben Niederschlag über eine D4-Fritte ab. Der Feststoff wurde 3-mal mit je 50 ml Pentan gewaschen und 2 h bei Raumtemperatur i.HV. getrocknet. Ausbeute: 3.62 g (5.6 mmol; 92% d.Th.).

C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Pd}_2$  (MG=643.5)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 48.53 | 8.77 | 9.63 | 33.07 |
| gef. | 48.70 | 8.86 | 9.55 | 32.81 |

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $\text{d}_8$ -THF;  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 41.3$

5.4.5.  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-Ph})_3\}(\mu-(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)) ]_2$

D a r s t e l l u n g

1 g (1.32 mmol)  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-Ph})_3\}(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$  wurden in 50 ml Ether gelöst und 21 h bei Raumtemperatur

gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur i.Vak. abgezogen und der gelbe Niederschlag über Nacht i.HV. getrocknet. Ausbeute: 0.92 g (0.66 mmol; quantitativ).

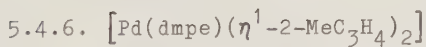
### C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{80}H_{68}O_6P_2Pd_2$  (MG=1400.1)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 68.63 | 4.90 | 4.42 | 15.20 |
| gef. | 68.71 | 5.00 | 4.54 | 15.04 |

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -THF;  $-30^{\circ}C$ ):

$$\delta = 132.9$$



### D a r s t e l l u n g

461 mg (2.13 mmol)  $[Pd(\eta^3-2-MeC_3H_4)_2]$  wurden bei  $-45^{\circ}C$  in 50 ml Ether aufgenommen. Eine Lösung von 320 mg (2.13 mmol) dmpe in 20 ml Ether wurde innerhalb 2.5 h langsam zugetropft. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel bei  $-35^{\circ}C$  abgezogen und der Feststoff bei dieser Temperatur über Nacht i.HV. getrocknet. Ausbeute: 780 mg (2.13 mmol; quantitativ).

# C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{30}P_2Pd_1$  (MG=366.7)

|      | %C    | %H   | %P    | %Pd   |
|------|-------|------|-------|-------|
| ber. | 45.85 | 8.25 | 29.01 | 16.89 |
| gef. | 45.78 | 8.33 | 29.06 | 16.78 |

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^{\circ}C$ ):  $\delta = 16.7$

## 5.5. $[PdL(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ -Komplexe

### 5.5.1. $[Pd\{P(i-Pr)_3\}(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ 18a

## D a r s t e l l u n g

Zu einer Lösung von 4.16 g (19.2 mmol)  $[Pd(\eta^3-2-MeC_3H_4)_2]$  in 80 ml THF wurden bei  $-10^{\circ}C$  3.70 ml (3.07 g; 19.2 mmol) Triisopropylphosphan und bei  $-40^{\circ}C$  80 ml flüssiges Butadien zugegeben. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 192 h wurde bei  $-35^{\circ}C$  Butadien/THF i.Vak. abgezogen und das Rohprodukt bei  $-70^{\circ}C$  mit 25 ml THF/100 ml Pentan versetzt. Nach 2 d bei  $-78^{\circ}C$  filtrierte man vom ausgefallenen grauen Feststoff ab, engte die gelbe Lösung bei  $-35^{\circ}C$  auf zwei Drittel ihres ursprünglichen Volumens ein und kühlte auf  $-78^{\circ}C$ . Nach 3 d wurden die ausgefallenen gelben Kristalle bei  $-78^{\circ}C$  isoliert und 3-mal mit je 50 ml Pentan gewaschen und schließlich 2 d bei  $-35^{\circ}C$  i.HV. getrocknet. Ausbeute: 1.95 g

(5.2 mmol; 27% d.Th.). Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen und Auskristallisieren weitere 4.3 g (11.5 mmol; 60% d.Th.) gewonnen. Gesamtausbeute: 6.25 g (16.7 mmol; 87% d.Th.)

### C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{17}H_{33}P_1Pd_1$  (MG=374.8)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 54.48 | 8.87 | 8.26 | 28.39 |
| gef. | 54.56 | 8.79 | 8.16 | 28.16 |

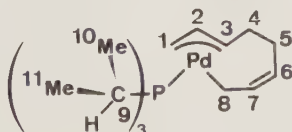
IR(KBr; -35°C):

|                                   |                       |
|-----------------------------------|-----------------------|
| $\nu_{\text{allyl}}$ :            | 1521 $\text{cm}^{-1}$ |
| $\nu_{=\text{CH}}$ :              | 3051 $\text{cm}^{-1}$ |
| $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ :       | 1604 $\text{cm}^{-1}$ |
| $\nu_{\text{C}=\text{CH}}$ :      | 3012 $\text{cm}^{-1}$ |
| $\nu_{\text{cis-HC}=\text{CH}}$ : | 730 $\text{cm}^{-1}$  |

$^{31}\text{P}$ -NMR:

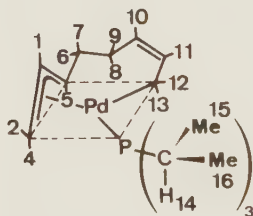
|                                      |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| a) (32.4 MHz; $d_8$ -Toluol; -80°C): | $\delta = 55.9$ |
| b) (32.4 MHz; $d_8$ -Toluol; -30°C): | $\delta = 56.8$ |

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol; T-30°C):



| C-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ | $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$ |
|-----|---------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 1   | 55.34               | t     |                           | $156 \pm 1$                 |
| 2   | 114.40              | d     | 3.1                       | $151 \pm 1$                 |
| 3   | 70.13               | d     | 27.7                      | $149 \pm 2$                 |
| 4/5 | 24.84               | t     | 1.0                       | $126 \pm 2$                 |
|     | 24.79               | t     |                           | $126 \pm 2$                 |
| 6   | 106.94              | d     |                           | $154 \pm 1$                 |
| 7   | 134.28              | d     |                           | $145 \pm 1$                 |
| 8   | 9.61                | t     | 10.4                      | $134 \pm 1$                 |
| 9   | 25.53               | d     | 17.8                      | $126 \pm 2$                 |
| 10  | 19.99               | q     | 3.0                       | $127 \pm 1$                 |
| 11  | 19.73               | q     | 2.2                       | $127 \pm 2$                 |

$^1\text{H-NMR}(400 \text{ MHz}; d_8\text{-Toluol}; -30^\circ\text{C}):$



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                |
|-----|---------------------|-------|------------------------------------------------|
| 1   | 4.17                | dt    | $J_{1,2}=7.5; J_{1,4}=12.7;$<br>$J_{1,5}=12.3$ |
| 2   | 3.30                | d     | $J_{2,P}=1.3$                                  |
| 4   | 2.34                | d     |                                                |
| 5   | 2.58                | m     | $J_{5,6}=4.9; J_{5,7}=10.3;$                   |

|       |      |   |                                                       |
|-------|------|---|-------------------------------------------------------|
|       |      |   | $J_{5,P}=8.1$                                         |
| 6     | 2.36 | m | $J_{6,7}=-13.1$ ; $J_{6,8}=2.3$ ;<br>$J_{6,9}=7.2$    |
| 7     | 0.74 | q | $J_{7,8}=11.7$ ; $J_{7,9}=1.5$                        |
| 8     | 1.61 | q | $J_{8,9}=-12.7$ ; $J_{8,11}=-1.1$                     |
| 9     | 2.68 | m | $J_{9,10}=7.4$                                        |
| 10    | 4.78 | q | $J_{10,11}=9.9$ ; $J_{10,12}=-1.3$                    |
| 11    | 6.33 | q | $J_{11,12}=11.1$ ; $J_{11,13}=7.5$                    |
| 12    | 2.23 | m | $J_{12,13}=-6.5$                                      |
| 13    | 2.28 | m | $J_{13,P}=12.3$                                       |
| 14    | 1.90 | m | $J_{14,15}=7.2$ ; $J_{14,16}=7.1$ ;<br>$J_{14,P}=9.1$ |
| 15/16 | 0.96 | m | $J_{15,P}=13.9$                                       |
|       | 0.93 | m | $J_{16,P}=13.7$                                       |

MS: Die Probe zersetzt sich.

$$T_{\text{Verd.}} = 70^{\circ}\text{C}; m/z = 426 : [\text{Pd}\{(\text{i-Pr})_3\text{P}\}_2]^+$$

### R e a k t i o n e n

#### CO<sub>2</sub>-Einschiebung:

Eine Lösung von 1.32 g (3.5 mmol)  $[\text{Pd}\{P(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  in 20 ml Toluol wurde bei 0°C an einer Gasbürette über Nacht mit CO<sub>2</sub> behandelt, wobei 86 ml aufgenommen wurden. Bei -30°C wurden i.Vak. gelöstes CO<sub>2</sub> und das Lösungsmittel abgezogen und die anfallende gelbe Verbindung 1 d bei -10°C i.HV. getrocknet. Ausbeute: 1.47 g (3.5 mmol; quantitativ).

Elementaranalyse:  $C_{18}H_{33}O_2Pd_1$  (MG=418.8)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 51.62 | 7.94 | 7.40 | 25.40 |
| gef. | 51.74 | 7.89 | 7.31 | 25.55 |

$^{31}P$ -NMR:

a) (32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-70^\circ C$ ):  $\delta = 50.7$

b) (32.4 MHz;  $CDCl_3$ ;  $-70^\circ C$ ):  $\delta = 51.2/50.9/50.8/50.5$   
( 8% ; 56% ; 26% ; 10% )

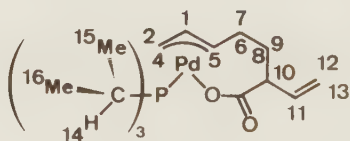
IR(KBr;  $-45^\circ C$ ):

$\nu_{C=C} : 1635 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{allyl}} : 1525 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C=O} : 1607 \text{ cm}^{-1}$

$^1H$ -NMR(400MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-40^\circ C$ ):



| H-n | $\delta$ /ppm | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                 |
|-----|---------------|-------|-------------------------------------------------|
| 1   | 4.55          | dt    | $J_{1,2}=6.6$ ; $J_{1,4}=11.4$ ; $J_{1,5}=12.9$ |
| 2   | 2.45          | d     |                                                 |
| 4   | 1.73          | d     |                                                 |
| 5   | 5.00          | m     | $J_{5,6}=3.8$ ; $J_{5,7}=10.4$ ; $J_{5,P}=8.1$  |
| 6   | 2.72          | m     |                                                 |
| 7   | 2.01          | m     |                                                 |
| 8   | 2.79          | m     | $J_{8,10}=11.9$                                 |

|    |      |       |                                    |
|----|------|-------|------------------------------------|
| 9  | 1.52 | m     | $J_{9,10}=2.5$                     |
| 10 | 3.43 | t     | $J_{10,11}=9.4$                    |
| 11 | 6.29 | m     | $J_{11,12}=9.9$ ; $J_{11,13}=17.1$ |
| 12 | 5.03 | m     | $J_{12,13}=2.3$                    |
| 13 | 5.25 | m     |                                    |
| 14 | 1.83 | sept. | $J_{14,15}=7.2$ ; $J_{14,16}=7.1$  |
| 15 | 1.07 | m     |                                    |
| 16 | 1.03 | m     |                                    |

5.5.2.  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18b

D a r s t e l l u n g

Zu einer Lösung von 1.82 g (8.40 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in 30 ml THF wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  1.53 ml (1.37 g; 8.40 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zupipettiert und schließlich 30 ml flüssiges Butadien zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die gelbe Lösung 80 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlte auf  $-30^\circ\text{C}$ , filtrierte über eine D4-Kühlmantelfritte und kondensierte Butadien/THF i.Vak. ab. Der gelbe Rückstand wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 50 ml Pentan gewaschen, und der hellgelbe Feststoff bei  $-35^\circ\text{C}$  i.HV. getrocknet. Ausbeute: 2.98 g (7.9 mmol; 94% d.Th.).

C h a r a k t e r i s i e r u n g

IR(KBr;  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\nu_{\text{allyl}}$ :  $1521\text{ cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ :  $1604\text{ cm}^{-1}$

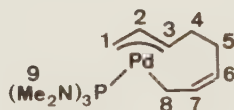
Elementaranalyse:  $C_{14}H_{30}N_3P_1Pd_1$  (MG=377.8)

|      | %C    | %H   | %N    | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| ber. | 44.51 | 8.00 | 11.12 | 8.20 | 28.16 |
| gef. | 44.66 | 7.98 | 11.16 | 8.36 | 28.09 |

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ C$ ):

$$\delta = 134.0$$

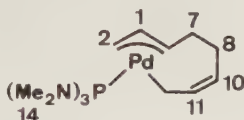
$^{13}C$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ C$ ):



| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{PC}$ /Hz | $^1J_{CH}$ /Hz |
|-----|---------------|-------|--------------|----------------|
| 1   | 51.13         | t     | 1.5          | $155.6 \pm 1$  |
| 2   | 114.02        | d     | 4.0          | $151.6 \pm 1$  |
| 3   | 70.90         | d     | 35.8         | $147 \pm 2$    |
| 4   | 24.97         | t     | 6.1          | $126 \pm 2$    |
| 5   | 24.63         | t     | 3.8          | $126 \pm 2$    |
| 6   | 108.05        | d     |              | $154.6 \pm 1$  |
| 7   | 135.20        | d     |              | $145.5 \pm 1$  |
| 8   | 10.56         | t     | 11.2         | $133 \pm 2$    |
| 9   | 38.13         | q     | 9.5          | $135.3 \pm 1$  |

$^1\text{H-NMR}$  (80 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz |
|-----|---------------------|-------|-----------------|
| 1   | 4.15                | dt    | $J_{1,2}=7.5$   |
| 2   | 3.61                | dd    |                 |
| 7   | 0.74                | m     |                 |
| 8   | 1.57                | m     |                 |
| 10  | 4.87                | q     |                 |
| 11  | 6.40                | q     |                 |
| 14  | 2.39                | d     |                 |



### R e a k t i o n e n

$\text{CO}_2$ -Einschiebung:

2.0 g (5.3 mmol)  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wurden in 40 ml Ether gelöst. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde 14 h  $\text{CO}_2$  aufgeleitet. Die Mutterlauge wurde vom gebildeten Niederschlag abgehebert und die gelbe Verbindung 5 h bei  $-30^\circ\text{C}$  i.HV. getrocknet. Ausbeute: 1.99 g (4.7 mmol; 89% d.Th.).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_1\text{Pd}_1$  (MG=421.8)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 42.71 | 7.17 | 7.34 | 25.23 |
| gef. | 42.72 | 6.96 | 7.19 | 25.12 |

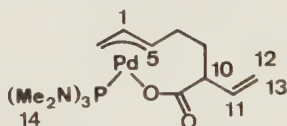
$^{31}\text{P-NMR}$  (32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 120.4 / 121.3$

IR (KBr;  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ : 1633  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{allyl}}$ : 1530  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C=O}}$ : 1615  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (80MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-40^\circ\text{C}$ ):



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz |
|-----|---------------------|-------|-----------------|
| 1   | 4.65                | (br.) |                 |
| 5   | 5.05                | m     |                 |
| 10  | 3.45                | (br.) |                 |
| 11  | 6.20                | m     |                 |
| 12  | 5.15                | m     |                 |
| 13  | 5.35                | m     |                 |
| 14  | 2.43                | d     | $J_{14,P}=10.5$ |

5.5.3.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18c

### D a r s t e l l u n g

Zu einer Lösung von 4.78 g (22.1 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)_2]$  in 110 ml THF wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  5.70 g (21.8 mmol) Triphenylphosphan und 110 ml flüssiges Butadien zugegeben. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und nach 98 h bei  $-35^\circ\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und auf

-78°C gekühlt. Nach 3 d wurden die ausgefallenen gelben Kristallen abfiltriert und 2-mal bei -78°C mit je 25 ml Pentan gewaschen und bei -35°C 3d i.HV. getrocknet. Die Substanz zer-  
setzt sich langsam oberhalb -25°C. Gesamtausbeute: 6.2 g  
(13.0 mmol; 60% d.Th.).

### C h a r a k t e r i s i e r u n g

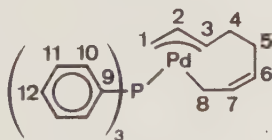
Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>P<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub> (MG=476.9)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 65.49 | 5.71 | 6.50 | 22.31 |
| gef. | 65.40 | 5.85 | 6.38 | 22.12 |

IR(KBr;-35°C):  $\nu_{\text{allyl}}$ : 1520 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu_{\text{C=C}}$ : 1601 cm<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P-NMR(32.4 MHz; d<sub>8</sub>-Toluol; -30°C):  $\delta$  = 36.0

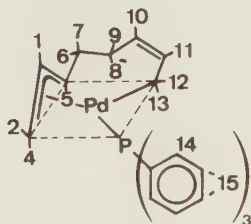
<sup>13</sup>C-NMR(75.5 MHz; d<sub>8</sub>-Toluol; -30°C):



| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{\text{PC}}$ /Hz | $^1J_{\text{CH}}$ /Hz |
|-----|---------------|-------|---------------------|-----------------------|
| 1   | 63.96         | t     |                     | $156 \pm 2$           |
| 2   | 116.64        | d     | 3.1                 | $152 \pm 2$           |
| 3   | 68.28         | d     | 29.5                | $150 \pm 4$           |

|     |        |   |      |             |
|-----|--------|---|------|-------------|
| 4/5 | 25.16  | t | 5.1  | 127 $\pm$ 2 |
|     | 24.42  | t | 3.1  | 126 $\pm$ 2 |
| 6   | 107.54 | d |      | 156 $\pm$ 2 |
| 7   | 133.38 | d |      | 145 $\pm$ 2 |
| 8   | 13.66  | t | 9.2  | 136 $\pm$ 2 |
| 9   | 135.33 | s | 38.7 |             |
| 10  | 134.18 | d | 13.2 | 160 $\pm$ 3 |
| 11  | 128.5  | d | 10.2 | überlagert  |
| 12  | 129.95 | d |      | 158 $\pm$ 3 |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                    |
|-----|---------------------|-------|----------------------------------------------------|
| 1   | 4.29                | dt    | $J_{1,2}=7.5$ ; $J_{1,4}=13.0$ ; $J_{1,5}=12.2$    |
| 2   | 3.30                | d     |                                                    |
| 4   | 2.79                | d     |                                                    |
| 5   | 2.74                | m     | $J_{5,6}=5.0$ ; $J_{5,7}=11.0$ ; $J_{5,P}=4.0$     |
| 6   | überlagert          |       | $J_{6,9}=-7.2$                                     |
| 7   | 0.68                | q     | $J_{7,6}=-12.0$ ; $J_{7,8}=13.0$ ; $J_{7,9}=1.8$   |
| 8   | 1.58                | q     | $J_{8,9}=-12.8$ ; $J_{8,10}=9.0$ ; $J_{8,11}=-1.2$ |
| 9   | 2.69                | m     | $J_{9,10}=7.3$                                     |
| 10  | 4.77                | q     | $J_{10,11}=10.2$ ; $J_{10,12}=-1.4$                |
| 11  | 6.20                | q     | $J_{11,12}=10.9$ ; $J_{11,13}=7.4$                 |
| 12  | 2.40                | m     | $J_{12,13}=-6.0$                                   |

|    |      |   |                 |
|----|------|---|-----------------|
| 13 | 2.32 | m | $J_{13,P}=13.4$ |
| 14 | 7.52 | m |                 |
| 15 | 6.9  | m |                 |

MS: Die Probe zersetzt sich.

#### 5.5.4. Alternative Darstellungen

a) 1.2 g  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\mu-(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)))]_2$  wurden in 30 ml THF gelöst, mit 30 ml flüssigem Butadien versetzt und 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig eingeengt. Die Bildung von  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18a wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (87% d.Th.).

b) Zu 3.1 g (5.7 mmol)  $\text{Mg}(\text{Anthracen})\cdot 4.76\text{THF}$  gab man bei  $-30^\circ\text{C}$  70 ml flüssiges Butadien und eine Lösung von 1.50 g (5.7 mmol) Triphenylphosphan in 70 ml THF. Unter Rühren wurden 1.74 g (5.7 mmol)  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  zugegeben und die Suspension 20 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und das gelbe Filtrat bei  $-30^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig eingeengt und bei dieser Temperatur 2 d i.HV. getrocknet. Die Bildung von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18c wurde  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (77% d.Th.).

Bei Verwendung von  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$  sank die Ausbeute auf ca. 30%. Es gelang auch  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18e, ausgehend von  $\text{PdCl}_2$ , herzustellen (57% d.Th.).

5.6.  $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexe

5.6.1.  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16})]$  21a

Darstellung

Zu einer Lösung von 1.67 g (7.7 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in 30 ml THF wurden bei 0°C 1.40 ml (1.26 g; 7.7 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan und 30 ml Isopren gegeben und die gelbe Lösung 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlte auf -30°C, filtrierte über eine D4-Fritte und engte bei -35°C i.Vak. vollständig ein. Der gelbe Feststoff wurde 2-mal mit je 25 ml Pentan (-70°C) gewaschen und 24 h bei -30°C i.HV. getrocknet. Ausbeute: 2.75 g (6.8 mmol; 88% d.Th.).

Charakterisierung

Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{P}_1\text{Pd}_1$  (MG=405.8)

|      | %C    | %H   | %N    | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| ber. | 47.35 | 8.44 | 10.35 | 7.63 | 26.22 |
| gef. | 47.55 | 8.51 | 10.28 | 7.48 | 26.28 |

IR(KBr; -35°C):

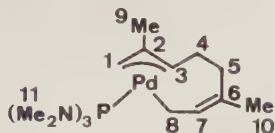
$\nu_{\text{allyl}=\text{CH}}$ : 3051  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ : 1626  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{=\text{CH}}$ : 848  $\text{cm}^{-1}$

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

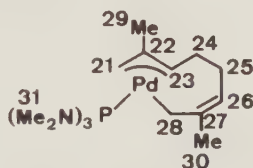
a)  $\delta(2,6\text{-}21a) = 136.3$

b)  $\delta(2,7\text{-}21a) = 135.6$

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-80^\circ\text{C}$ ):



2,6-21a

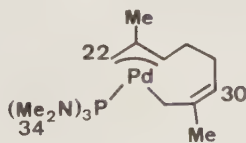
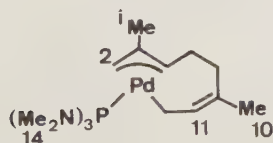


2,7-21a

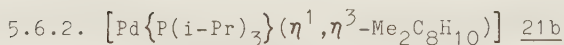
| C-n | $\delta/\text{ppm}$ | $J_{\text{PC}}$ |
|-----|---------------------|-----------------|
| 1   | 53.41               |                 |
| 2   | 126.96              | 4.1             |
| 3   | 73.23               | 38.7            |
| 4   | 18.06               |                 |
| 5   | 30.36               | 6.1             |
| 6   | 112.50              |                 |
| 7   | 131.36              |                 |
| 8   | 12.12               | 11.2            |
| 9   | 21.01               |                 |
| 10  | 24.55               |                 |
| 11  | 38.09               | 9.2             |

| C-n | $\delta/\text{ppm}$     | $J_{\text{PC}}$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 21  | 55.0                    |                 |
| 22  | ca. 124 (unter Solvens) |                 |
| 23  | 70.92                   | 38.7            |
| 24  | ca. 20 (unter Solvens)  |                 |
| 25  | 26.71                   | 4.1             |
| 26  | 107.21                  |                 |
| 27  | 143.87                  |                 |
| 28  | 13.59                   | 9.2             |
| 29  | ca. 21 (unter Solvens)  |                 |
| 30  | 28.11                   |                 |
| 31  | 38.32                   | 10.2            |

$^1\text{H}$ -NMR(80MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):



| 2,6- <u>21a</u> (74%) |               |       | 2,7- <u>21a</u> (26%) |               |       |
|-----------------------|---------------|-------|-----------------------|---------------|-------|
| H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult. | H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult. |
| 1                     | 1.28          | s     | 21                    | 1.33          | s     |
| 2                     | 3.48          | d     | 22                    | 3.30          | d     |
| 10                    | 1.83          | s     |                       |               |       |
| 11                    | 6.12          | t     | 30                    | 4.71          | t     |
| 14                    | 2.30          | d     | 34                    | 2.32          | d     |



### D a r s t e l l u n g

2.97 g (13.7 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  wurden in 40 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung pipettierte man 2.64 ml (2.19 g; 13.7 mmol) Triisopropylphosphan. Nach Zugabe von 40 ml Isopren bei 0°C wurde 13 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine D4-Fritte filtriert und bei -30°C vollständig eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde bei -70°C 3-mal mit je 30 ml Pentan gewaschen und bei -40°C 2 d i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 4.69 g (11.6 mmol; 85% d.Th.).

### C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{P}_1\text{Pd}_1$  (MG=402.9)

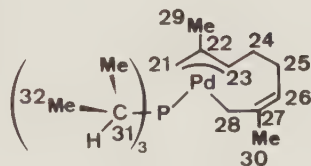
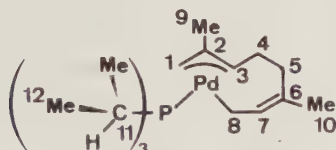
|      | %C    | %H   | %P    | %Pd  |
|------|-------|------|-------|------|
| ber. | 56.65 | 9.26 | 26.41 | 7.69 |
| gef. | 56.69 | 9.19 | 26.49 | 7.59 |

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

a)  $\delta(2,6\text{-}\underline{21b}) = 58.2$

b)  $\delta(2,7\text{-}\underline{21b}) = 57.1$

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -THF;  $-80^\circ\text{C}$ ):



| 2,6- <u>21b</u> |                     |       |                           |
|-----------------|---------------------|-------|---------------------------|
| C-n             | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ |
| 1               | 57.3                |       |                           |
| 2               | 124.11              | s     | 2.0                       |
| 3               | 69.61               | d     | 29.5                      |
| 4               | überlagert          |       |                           |
| 5               | 26.51               | t     | 5.1                       |
| 6               | 105.82              | s     |                           |
| 7               | 144.17              | s     |                           |
| 8               | 14.3                | t     |                           |
| 9               | 20.45               | q     |                           |
| 10              | 27.40               | q     |                           |
| 11              | überlagert          |       |                           |
| 12              | 20.3                | (br.) |                           |

| 2,7- <u>21b</u> |                     |       |                           |
|-----------------|---------------------|-------|---------------------------|
| C-n             | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ |
| 21              | 57.3                |       |                           |
| 22              | 124.70              | s     | 2.0                       |
| 23              | 72.15               | d     | 30.5                      |
| 24              | 18.3                | t     |                           |
| 25              | 30.38               | t     | 5.1                       |
| 26              | 110.67              | s     |                           |
| 27              | 130.94              | d     |                           |
| 28              | 11.0                |       | ca. 7                     |
| 29              | 21.01               | q     |                           |
| 30              | 24.15               | q     |                           |
| 31              | überlagert          |       |                           |
| 32              | 20.3                | (br.) |                           |

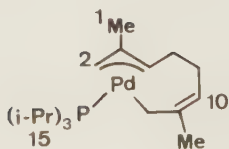
$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -THF;  $-50^\circ\text{C}$ ):

| 2,6- <u>21b</u> |               |       |                     |
|-----------------|---------------|-------|---------------------|
| C-n             | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{\text{PC}}$ /Hz |
| 1               | 56.9          | t     |                     |
| 2               | 124.2         | s     |                     |
| 3               | 69.6          | (br.) |                     |
| 4               | überlagert    |       |                     |
| 5               | 26.5          |       |                     |
| 6               | 110.83        | d     |                     |
| 7               | 144.2         | s     |                     |
| 8               | 13.97         | t     | 10.2                |
| 9               | überlagert    |       |                     |
| 10              | 27.34         | q     |                     |
| 11              | 26.06         | d     | 18.3                |
| 12              | 20.33; 20.29  | (br.) |                     |

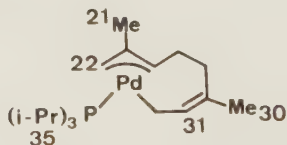
| 2,7- <u>21b</u> |               |       |                     |
|-----------------|---------------|-------|---------------------|
| C-n             | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{\text{PC}}$ /Hz |
| 21              | 57.24         | t     |                     |
| 22              | 124.62        | s     |                     |
| 23              | 72.31         | d     | 28.5                |
| 24              | 18.38         | t     |                     |
| 25              | 30.4          | t     | 4.0                 |
| 26              | 110.83        | s     |                     |
| 27              | 130.93        | d     |                     |
| 28              | 10.82         |       | 10.2                |
| 29              | 20.89         | q     |                     |
| 30              | 24.04         | q     |                     |
| 31              | 26.06         | d     | 18.3                |
| 32              | 20.33; 20.29  | (br.) |                     |

$^1\text{H}$ -NMR(80MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

| 2,7- <u>21b</u> (35%) |                    |       |
|-----------------------|--------------------|-------|
| H-n                   | $\delta$ /ppm      | Mult. |
| 1                     | 1.31               | s     |
| 2                     | 3.18 (br., überl.) |       |
| 10                    | 4.70               | t     |
| 15                    | 1.01               | m     |



| 2,6- <u>21b</u> (65%) |                    |       |
|-----------------------|--------------------|-------|
| H-n                   | $\delta$ /ppm      | Mult. |
| 21                    | 1.27               | s     |
| 22                    | 3.18 (br., überl.) |       |
| 30                    | 1.81               | s     |
| 31                    | 6.09               | t     |
| 35                    | 0.99               | m     |



5.6.3.  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  21c

Darstellung

Zu 5.94 g (27 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  7.68 g (27 mmol) Tricyclohexylphosphan in 80 ml Ether und 120 ml Isopren gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbad von  $45^\circ\text{C}$ ). Die dunkelgrüne Lösung wurde bei  $0^\circ\text{C}$  über eine D4-Fritte filtriert, bei  $-20^\circ\text{C}$  i.Vak. eingengt und der grüne, ölige Rückstand bei  $-30^\circ\text{C}$  2 d i.HV. getrocknet. Ausbeute: 12.9 g (24.7 mmol; 91% d.Th.).

Anreicherung des Isomeren 2,6-21c: Das Gemisch der isomeren  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  21c wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in 220 ml Pentan suspendiert und bei  $-30^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  isoliert, bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 100 ml Pentan gewaschen und bei  $-30^\circ\text{C}$  36 h i.HV. getrocknet. Das Isomer 2,6-21c fiel dabei in einer Reinheit 96% ( $^{31}\text{P}$ -NMR) an.

Charakterisierung

Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{P}_1\text{Pd}_1$  (MG=523.1)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 64.30 | 9.44 | 5.92 | 20.34 |
| gef. | 64.17 | 9.36 | 5.89 | 20.31 |

IR(KBr;  $-35^\circ\text{C}$ ):  
 $\nu_{\text{allyl}}$ :  $1496\text{ cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{=CH}}$ :  $3044\text{ cm}^{-1}$

$$\nu_{C=C}: 1627 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{CH}: 848 \text{ cm}^{-1}$$

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $\text{d}_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

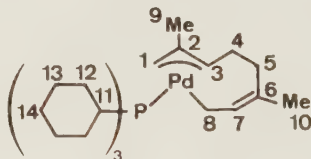
a)  $\delta(2,6\text{-}\underline{21c}) = 45.5$

b)  $\delta(2,7\text{-}\underline{21c}) = 44.1$

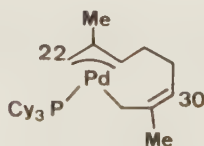
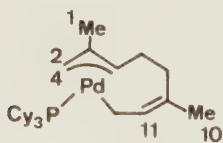
$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $\text{d}_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

2,6-21c

| C-n  | $\delta/\text{ppm}$ |
|------|---------------------|
| 1    | 57.41               |
| 2    | 124.62              |
| 3    | 72.47               |
| 6    | 111.68              |
| 9/10 | 24.27               |
|      | 20.80               |
| 11   | 35.46               |
| 12   | 30.48               |
| 13   | 27.88               |
| 14   | 26.89               |



$^1\text{H}$ -NMR(80 MHz;  $\text{d}_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):



| 2,6- <u>21c</u> (64%) |               |        | 2,7- <u>21c</u> (36%) |               |        |
|-----------------------|---------------|--------|-----------------------|---------------|--------|
| H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult.  | H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult.  |
| 1                     | 1.33          | s      |                       |               |        |
| 2                     | 3.14          | überl. | 22                    | 3.11          | überl. |
| 5                     | 3.05          | t      |                       |               |        |
| 10                    | 1.82          | s      |                       |               |        |
| 11                    | 6.12          | t      | 30                    | 4.75          | t      |

### R e a k t i o n e n

#### a) Katalytische Umsetzungen:

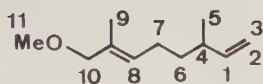
- 1) 200 mg (0.38 mmol) des Isomerengemisches 21c wurden in einem 100-ml-Schlenkgefäß bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Es wurden 30 ml (20.4 g; 300 mmol) Isopren und 6 ml (4.7 g; 150 mmol) zugegeben und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden i.ÖV. abkondensiert und das Kondensat gaschromatographisch analysiert.
- 2) 200 mg (0.38 mmol) des Isomerengemisches 21c in 60 ml (40.8 g; 600 mmol) Isopren wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in einem 200-ml-Rührautoklaven gerührt und 12 ml (9.4 g; 300 mmol) Methanol zugefügt. Der Autoklav wurde verschlossen und unter Magnetrührung 20 h bei  $80^{\circ}\text{C}$  gehalten. Der Autoklav wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt, die Reaktionsmischung in ein Schlenkgefäß überführt und die flüchtigen Bestandteile i.ÖV. vom Katalysator abkondensiert. Das Kondensat wurde gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Produkte in den Kondensaten

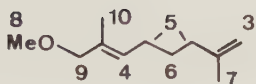
| Katalyse | T/°C | h  | Umsatz | Telomere | Dimere | n.identif. |
|----------|------|----|--------|----------|--------|------------|
| 1        | 20   | 36 | 90%    | 61%      | 28%    | 11%        |
| 2        | 80   | 20 | 98%    | 34%      | 48%    | 18%        |

Tabelle 8: Zusammensetzung der Telomeren (I-IV) und der  
Dimeren (V-XI) und <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten

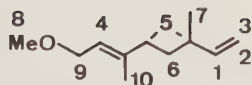
| Katalyse | I                 | II   | III  | IV   | V    | VI   | VII  | VIII | IX   | X    | XI   |
|----------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1        | 52%               | 4%   | 4%   | 1%   | 19%  | 5%   | 2%   | 2%   |      |      |      |
| 2        | 27%               | 3%   | 3%   | 1%   | 23%  | 13%  | 3%   | 3%   | 4%   | 1%   | 1%   |
| H-n      | $\delta$ /ppm     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 1        | 5.69              |      | 5.69 | 5.92 | 6.16 | 6.13 | 6.75 | 6.36 | 6.25 | 6.27 | 6.13 |
| 2        | 4.92              |      | 4.87 | 4.90 | 5.53 | 5.62 | 5.07 | 4.92 | 5.55 | 5.36 | 5.62 |
| 3        | 4.95              | 4.64 | 4.90 | 4.94 | 4.86 |      | 5.19 | 5.08 | 5.82 | 6.07 | 5.20 |
| 4        | 2.13              | 5.39 | 5.31 | 2.06 | 4.72 | 2.24 | 1.82 | 4.69 | 2.77 | 2.87 |      |
| 5        | 0.99              | 2.0  | 2.02 | 0.99 | 2.00 | 1.00 | 5.38 |      | 4.73 | 4.71 | 4.86 |
| 6        | 1.35              |      | 1.37 |      | 1.72 | 5.76 | 2.2  |      | 1.76 |      | 1.83 |
| 7        | 2.03              | 1.58 | 0.96 |      | 1.58 | 4.93 | 2.02 |      |      |      | 1.81 |
| 8        | 5.39              | 3.22 | 3.25 | 1.21 |      | 4.97 | 1.71 | 5.48 |      |      | 1.81 |
| 9        | 1.63              | 3.74 | 3.86 | 3.14 |      | 1.83 | 4.69 | 4.73 |      |      |      |
| 10       | 3.78              | 1.66 | 1.61 |      |      | 4.86 | 4.67 |      |      |      |      |
| 11       | 3.27              |      |      | 5.73 |      |      |      |      |      |      |      |
| 12       |                   |      |      | 5.16 |      |      |      |      |      |      |      |
| 13       |                   |      |      | 5.11 |      |      |      |      |      |      |      |
|          | Molekülpeak (m/z) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|          | 168               | 168  | 166  | 168  | 136  | 136  | 136  | 136  | 136  | 136  | 136  |



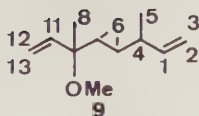
I



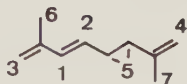
II



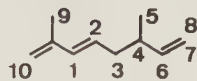
III



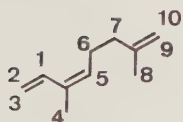
IV



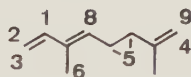
V



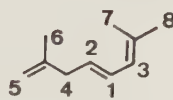
VI



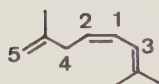
VII



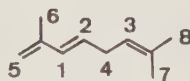
VIII



IX



X



XI

b) Hydrierung:

Die Hydrierung nach 5.3. liefert quantitativ 2-Methylbutan.

c) CO-Verdrängung:

Die CO-Verdrängung nach 5.3. führte ausschließlich zu Isopren. Dimere waren nicht nachweisbar.

d) Verdrängung mit PPh<sub>3</sub>:

Die PPh<sub>3</sub>-Verdrängung nach 5.3. ergab ausschließlich Isopren.

5.6.4.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  21d

D a r s t e l l u n g

4.10 g (18.9 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in 100 ml THF wurden bei 0°C vorgelegt. Isopren (100 ml) und 4.96 g (18.9 mmol) Triphenylphosphan wurden zugegeben und die goldgelbe Lösung 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Man filtrierte über eine D4-Fritte, engte bei -30°C auf 25 ml ein und versetzte bei -70°C mit 75 ml Pentan. Nach 10 d bei -78°C hatten sich an der Gefäßwand gelbe Kristalle abgesetzt, die bei -78°C 6-mal mit je 20 ml Pentan gewaschen und bei -30°C 2 d i.HV. getrocknet wurden. Ausbeute: 5.6 g (11.2 mmol; 59% d.Th.).

C h a r a k t e r i s i e r u n g

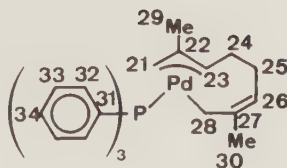
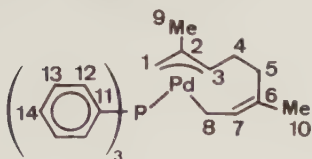
Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{P}_1\text{Pd}_1$  (MG=504.9)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 66.61 | 6.19 | 6.13 | 21.07 |
| gef. | 66.49 | 6.16 | 6.19 | 21.19 |

IR(KBr;-35°C):  $\nu_{\text{methallyl}}$ : 1515  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C=C}}$ : 1618  $\text{cm}^{-1}$

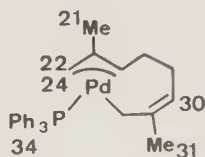
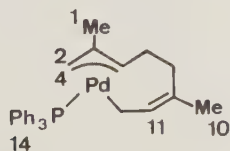
$^{31}\text{P}$ -NMR: a) (32.4 MHz;  $\text{d}_8\text{-Toluol}$ ; -30°C):  $\delta(2,6\text{-21d}) = 37.0$   
 $\delta(2,7\text{-21d}) = 37.0$   
 b) (32.4 MHz;  $\text{d}_8\text{-Toluol}$ ; -80°C):  $\delta(2,6\text{-21d}) = 36.8$   
 $\delta(2,7\text{-21d}) = 36.7$

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):



| 2,6- <u>21d</u> |                           |                           | 2,7- <u>21d</u> |                         |                           |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| C-n             | $\delta$ /ppm             | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ | C-n             | $\delta$ /ppm           | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ |
| 1               | 64.1                      |                           | 21              | 63.3                    |                           |
| 2               | 127.0 (br.)               |                           | 22              | ca. 128 (von LM überl.) |                           |
| 3               | 71.7 (br.)                |                           | 23              | 70 (br.)                |                           |
| 4               | 17.70                     | 1.8                       | 24              | 19.84                   | 4.1                       |
| 5               | 30.72                     | 5.2                       | 25              | 26.43                   | 6.1                       |
| 6               | 112.1 (br.)               |                           | 26              | 105.9 (br.)             |                           |
| 7               | ca. 127.5 (von LM überl.) |                           | 27              | 144.2 (br.)             |                           |
| 8               | 15.15                     | 9.7                       | 28              | 18.59                   | 9.3                       |
| 9               | 20.80                     |                           | 29              | 20.59                   |                           |
| 10              | 24.17                     |                           | 30              | 26.00                   |                           |
| 11              | 135.59                    | 38.4                      | 31              | 135.36                  | 37.7                      |
| 12              | 134.22                    | 9.1                       | 32              | 134.28                  | 13.8                      |
| 13              | 128.48                    | 9.7                       | 33              | 128.48                  | 9.7                       |
| 14              | 129.85                    |                           | 34              | 129.85                  |                           |

$^1\text{H}$ -NMR(80MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

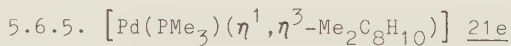


| 2,6- <u>21d</u> (55%) |               |       | 2,7- <u>21d</u> (45%) |               |       |
|-----------------------|---------------|-------|-----------------------|---------------|-------|
| H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult. | H-n                   | $\delta$ /ppm | Mult. |
| 1                     | 1.26          | s     | 21                    | 1.31          | s     |
| 2                     | 3.29          | (br.) | 22                    | 3.25          | (br.) |
| 4                     | 2.61          | (br.) | 24                    | 2.51          | (br.) |
|                       |               |       | 30                    | 4.49          | t     |
| 10                    | 1.76          | s     | 31                    | 1.64          | s     |
| 11                    | 5.94          | t     |                       |               |       |
| 14                    | 7.63/7.1      | m/m   | 34                    | 7.63/7.1      | m/m   |

### R e a k t i o n e n

#### Hydrierung:

Die Hydrierung nach 5.3. lieferte quantitativ 2-Methylbutan.



### D a r s t e l l u n g

2.96 g (13.7 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  in 50 ml Ether wurden bei RT mit 1.43 ml (1.04 g; 13.7 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Bei 0°C wurden 50 ml Isopren zugegeben und die gelbe Lösung unter Rückfluß erhitzt (Ölbad von 40°C). Nach 10 d wurde auf -78°C gekühlt, über eine D4-Fritte, filtriert und bei -30°C i.Vak. eingeengt. Der gelbe Feststoff wurde 2-mal mit je 25 ml Pentan bei -78°C gewaschen und 24 h bei -35°C i.HV. getrocknet. Ausbeute: 3.16 g (9.9 mmol; 72% d.Th.).

# C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{13}H_{25}P_1Pd_1$  (MG=318.7)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 48.99 | 7.91 | 9.72 | 33.38 |
| gef. | 49.09 | 7.87 | 9.66 | 33.31 |

IR(KBr; -35°C):

$\nu_{\text{allyl}=\text{CH}}$ : 3051  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ : 1621  $\text{cm}^{-1}$

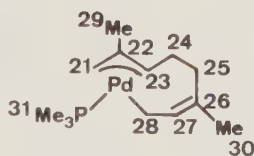
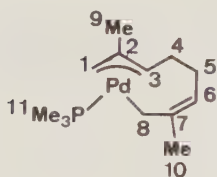
$\nu_{=\text{CH}}$ : 848  $\text{cm}^{-1}$

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol; -30°C):

a)  $\delta(2,7\text{-}\underline{21e}) = -13.8$

b)  $\delta(2,6\text{-}\underline{21e}) = -13.9$

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -THF; -80°C):



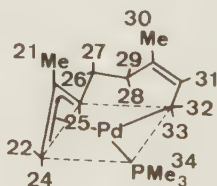
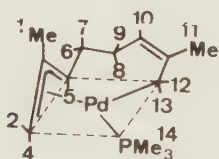
| C-n | $\delta/\text{ppm}$ | 2,7- <u>21e</u> |                           | $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$ |
|-----|---------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------|
|     |                     | Mult.           | $J_{\text{PC}}/\text{Hz}$ |                             |
| 1   | 57.10               | t               |                           | $154 \pm 1$                 |
| 2   | 126.35              | s               | 4.0                       |                             |
| 3   | 66.35               | d               | 33.5                      | überlagert                  |

|    |        |   |      |             |
|----|--------|---|------|-------------|
| 4  | 20.50  | t | 3.6  | überlagert  |
| 5  | 26.66  | t | 5.5  | $126 \pm 3$ |
| 6  | 103.92 | d |      | $151 \pm 1$ |
| 7  | 143.85 | s |      |             |
| 8  | 14.66  | t | 10.6 | überlagert  |
| 9  | 21.10  | q |      | $126 \pm 3$ |
| 10 | 26.99  | q |      | $124 \pm 1$ |
| 11 | 17.60  | q | 24.7 | $129 \pm 3$ |

2,6-21e

| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{PC}$ /Hz | $^1J_{CH}$ /Hz |
|-----|---------------|-------|--------------|----------------|
| 21  | 57.34         | t     |              | $154 \pm 1$    |
| 22  | 126.03        | s     | 3.0          |                |
| 23  | 70.05         | d     | 32.8         | $151 \pm 1$    |
| 24  | 18.20         | t     | 3.1          | überlagert     |
| 25  | 30.82         | t     | 5.8          | $126 \pm 3$    |
| 26  | 109.73        | s     | 1.6          |                |
| 27  | 130.16        | d     |              | $144 \pm 1$    |
| 28  | 12.29         | t     | 10.6         | $133 \pm 3$    |
| 29  | 21.25         | q     |              | $126 \pm 3$    |
| 30  | 23.98         | q     |              | $124 \pm 3$    |
| 31  | 17.31         | q     | 25.0         | $126 \pm 3$    |

$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz}; \text{d}_8\text{-THF}; -80^\circ\text{C}):$



2,7-21e(72%)

| H-n | $\delta$ /ppm | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                   |
|-----|---------------|-------|---------------------------------------------------|
| 1   | 1.18          | s     |                                                   |
| 2   | 3.15          | s     |                                                   |
| 4   | 2.04          | s     |                                                   |
| 5   | 2.49          | dt    | $J_{5,6}=5.7$ ; $J_{5,7}=10.8$ ;<br>$J_{5,P}=9.4$ |
| 6   | 1.95          | m     | $J_{6,7}=-12.9$ ; $J_{6,9}=5.5$                   |
| 7   | 0.94          | m     | $J_{7,8}=12.9$ ; $J_{7,9}=1.3$                    |
| 8   | 1.21          | m     | $J_{8,9}=-12.6$ ; $J_{8,10}=9.1$                  |
| 9   | 2.38          | m     | $J_{9,10}=7.5$                                    |
| 10  | 3.84          | t     |                                                   |
| 11  | 1.68          | s     |                                                   |
| 12  | 1.90          | d     | $J_{12,13}=-6.5$                                  |
| 13  | 1.63          | d     | $J_{13,P}=16.5$                                   |
| 14  | 1.51          | d     | $J_{14,P}=8.7$                                    |

2,6-21e(28%)

| H-n | $\delta$ /ppm | Mult.   | Koppl.Konst./Hz                                        |
|-----|---------------|---------|--------------------------------------------------------|
| 21  | 1.15          | s       |                                                        |
| 22  | 3.16          | s       |                                                        |
| 24  | 2.05          | s       |                                                        |
| 25  | 2.78          | d von t | $J_{25,26}=6.1$ ; $J_{25,27}=10.4$ ;<br>$J_{25,P}=9.0$ |
| 26  |               |         | $J_{26,29}=6.8$                                        |
| 27  |               |         | $J_{27,29}=1.4$                                        |
| 28  |               |         | $J_{28,29}=-12.4$                                      |
| 29  | 2.22          | m       |                                                        |
| 30  | 1.41          | s       |                                                        |

|    |      |   |                                    |
|----|------|---|------------------------------------|
| 31 | 5.52 | t | $J_{31,32}=10.5$ ; $J_{31,33}=6.0$ |
| 34 | 1.47 | d | $J_{34,P}=8.7$                     |

#### 5.6.6. Alternative Darstellungen

a) Eine Lösung von 200 mg  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{OCH}_3)]^{17)}$  in 200 ml Ether wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  mit 40 ml Isopren versetzt und 27 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  i.Vak. abgezogen und das Produkt bei dieser Temperatur über Nacht i.HV. getrocknet. Die Bildung der isomeren  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  2,6-21c und 2,7-21c wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (94% d.Th.; Verhältnis 2.5 : 1).

b) 160 mg (0.28 mmol)  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  wurden bei  $0^\circ\text{C}$  in 4 ml Isopren suspendiert und 51  $\mu\text{l}$  (45 mg; 0.28 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan mit einer Hamiltonspritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, über eine D4-Fritte filtriert und das gelbe Filtrat bei  $-30^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig eingeeengt und 3 h bei dieser Temperatur i.HV. getrocknet. Die Bildung der isomeren  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  21a wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (56% d.Th.).

c) 3.77 g (6.9 mmol)  $\text{Mg}(\text{Anthracen})\cdot 4.76\text{THF}$  wurden in 50 ml THF suspendiert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  addierte man 50 ml Isopren und fügte mit einer Pipette 1.33 ml (1.10 g; 6.9 mmol) Tri-

isopropylphosphan zu. 1.22 g (6.9 mmol)  $\text{PdCl}_2$  wurden zugegeben und das Gemisch 20 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Man filtrierte bei  $-30^\circ\text{C}$  über eine 5-cm-Avicel-Schicht, engte das Filtrat bei  $-35^\circ\text{C}$  i.Vak. ein und trocknete über Nacht bei dieser Temperatur i.HV. Die Bildung von  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  2,6-21b wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (60% d.Th.). Die Umsetzung mit Tricyclohexylphosphan führte zur Bildung von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$  2,6-21c (48% d.Th.).

## 5.7. $[\text{Pd}\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-PR}_2\}(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe

### 5.7.1. $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ 23a

#### Darstellung

581 mg (2 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  in 40 ml Ether aufgenommen. Innerhalb von 3 h tropfte man bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 300 mg (327  $\mu\text{l}$ ; 2 mmol) dmpe in 20 ml Ether zu. Nach 3 h engte man bei  $-40^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig ein. Das hellgelbe Pulver wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  2-mal mit je 15 ml Pentan gewaschen und über Nacht bei  $-40^\circ\text{C}$  i.HV. getrocknet. Ausbeute: 665 mg (1.82 mmol; 96% d.Th.).

# C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{28}P_2Pd_1$  (MG=364.7)

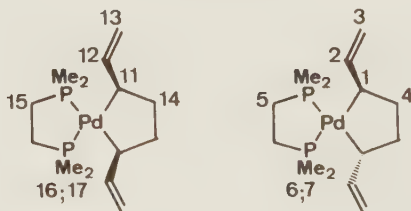
|      | %C    | %H   | %P    | %Pd   |
|------|-------|------|-------|-------|
| ber. | 46.10 | 7.74 | 16.98 | 29.17 |
| gef. | 45.93 | 7.80 | 17.08 | 28.96 |

IR(KBr; -45°C):  $\nu_{C=C}$ : 1592  $cm^{-1}$

$^{31}P$ -NMR:

|                                     | $\delta$ (cis-23a) | $\delta$ (trans-23a) |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| a) (32.4 MHz; $d_8$ -Toluol; -90°C) | 13.4               | 13.2                 |
| b) (32.4 MHz; $d_8$ -THF; -100°C)   | 15.84              | 15.78                |

$^{13}C$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol; -30°C):



trans-23a(52%)

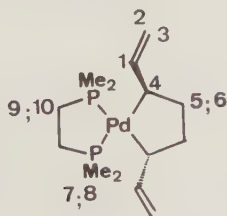
| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{PC}+J_{P-C}/Hz$ | $^1J_{CH}/Hz$ |
|-----|---------------|-------|---------------------|---------------|
| 1   | 54.59         | d     | 82.4                | $132 \pm 3$   |
| 2   | 152.81        | d     |                     | $143 \pm 2$   |
| 3   | 99.67         | t     | 13.7                | $153 \pm 3$   |
| 4   | 38.05         | t     |                     | $123 \pm 2$   |
| 5   | 27.85         | t     | 45.8                | $134 \pm 3$   |

|     |       |   |      |             |
|-----|-------|---|------|-------------|
| 6/7 | 11.52 | q | 14.2 | 129 $\pm$ 2 |
|     | 11.25 | q | 17.8 | 129 $\pm$ 2 |

cis-23a(48%)

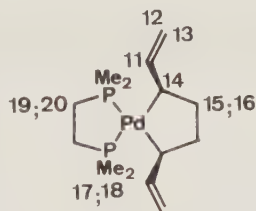
| C-n   | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{PC}+J_{P-C}$ /Hz | $^1J_{CH}$ /Hz |
|-------|---------------|-------|----------------------|----------------|
| 11    | 53.71         | d     | 81.4                 | 132 $\pm$ 3    |
| 12    | 150.47        | d     | 4.1                  | 143 $\pm$ 2    |
| 13    | 99.05         | t     | 11.7                 | 153 $\pm$ 3    |
| 14    | 37.35         | t     |                      | 122 $\pm$ 2    |
| 15    | 27.41         | t     | 45.3                 | 134 $\pm$ 3    |
| 16/17 | 11.49         | q     | 17.3                 | 129 $\pm$ 3    |
|       | 10.91         | q     | 13.2                 | 129 $\pm$ 2    |

$^1H$ -NMR(400MHz;  $d_8$ Toluol;  $-80^\circ C$ ):



trans-23a

| H-n  | $\delta$ /ppm | Mult. |
|------|---------------|-------|
| 1    | 6.88          | m     |
| 2    | 4.94          | m     |
| 3    | 5.17          | m     |
| 4    | 3.68          | (br.) |
| 5/15 | 2.75          | (br.) |
| 6    | 2.50          | (br.) |



cis-23a

| H-n  | $\delta$ /ppm | Mult. |
|------|---------------|-------|
| 11   | 6.91          | m     |
| 12   | 4.99          | m     |
| 13   | 5.20          | m     |
| 14   | 3.43          | (br.) |
| 15/5 | 2.70          | (br.) |
| 16   | 2.36          | (br.) |

|      |        |   |       |      |   |
|------|--------|---|-------|------|---|
| 7/8  | 0.82   | d | 17/18 | 0.89 | d |
|      | 0.81   | d |       | 0.84 | d |
| 9/10 | überl. | m | 19/20 | 0.63 | m |
|      | 0.85   | m |       | 0.53 | m |

Kopplungskonstanten/Hz:  $J_{7,P}=7.8$ ;  $J_{8,P}=7.8$ ;  $J_{17,P}=7.6$ ;  $J_{18,P}=8.0$

MS: Die Probe zersetzt sich.

### R e a k t i o n e n

#### a) Thermolyse:

200 mg  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wurden 1 h bei Raumtemperatur gehalten. Alle flüchtigen Bestandteile wurden umkondensiert und durch Gasanalyse (vergl. 5.3.) untersucht: Es wurde ausschließlich 1,3-Butadien gefunden.

#### b) Umsetzung mit Essigsäure:

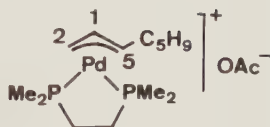
Bei  $-30^\circ\text{C}$  wurden 30 mg  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  in 25 ml Ether aufgenommen. Man pipettierte 1 ml Essigsäure zu, rührte 30 min bei dieser Temperatur und zog das Lösungsmittel bei Raumtemperatur i.Vak. ab. Der Rückstand wurde in 0.7 ml  $\text{d}_8$ -Toluol aufgenommen und spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $\text{d}_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

AB-System:  $\delta_A = 28.7$ ;  $\delta_B = 25.6$ ;  $J_{PP} = 33.0$  Hz

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz;  $\text{d}_8\text{-Toluol}$ ;  $-30^\circ\text{C}$ ):

| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult.   |
|-----|---------------------|---------|
| 1   | 4.62                | m       |
| 2   | 3.83                | t       |
| 5   | 3.40                | (breit) |



c) Umsetzung mit  $\text{HBF}_4$ :

Man verfährt wie unter b) beschrieben und verwendet statt HOAc 1 ml 54% etherische  $\text{HBF}_4$ -Lösung.

$^{31}\text{P-NMR}$ (32.4 MHz;  $\text{d}_6\text{-Aceton}$ ;  $-30^\circ\text{C}$ ):

AB-System:  $\delta_A = 29.6$ ;  $\delta_B = 26.3$ ;  $J_{PP} = 33.6 \text{ Hz}$

d) Umsetzung mit Methanol:

Man verfährt wie unter b) beschrieben und verwendet 0.2 ml MeOH statt HOAc.

$^{31}\text{P-NMR}$ (32.4 MHz;  $\text{d}_8\text{-Toluol}$ ;  $-80^\circ\text{C}$ ):

AB-System:  $\delta_A = 26.8$ ;  $\delta_B = 24.1$ ;  $J_{PP} = 33.0 \text{ Hz}$

e) Umsetzung mit Butadien:

Eine Lösung von 50 mg  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 10 ml flüssigem Butadien versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei  $-35^\circ\text{C}$  i. Vak. vollständig eingeeengt und der Rückstand in 1.5 ml  $\text{d}_8\text{-Toluol}$  aufgenommen.

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):

AB-System:  $\delta_A = 36.5$ ;  $\delta_B = 1.8$ ;  $J_{PP} = 51.3 \text{ Hz}$

5.7.2.  $[\text{Pd}(\text{dippe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  23b

### Darstellung

1.3 g (4.47 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wurden bei  $-45^\circ\text{C}$  in 50 ml Ether aufgenommen. Innerhalb von 3 h wurde bei dieser Temperatur eine Lösung von 1.85 ml (4.47 mmol) dippe in 20 ml Ether zugetropft. Bei  $-35^\circ\text{C}$  wurde i.Vak. vollständig eingengt, das Rohprodukt bei  $-50^\circ\text{C}$  2-mal mit je 15 ml Pentan gewaschen und der gelbe Feststoff bei  $-35^\circ\text{C}$  über Nacht i.HV. getrocknet. Ausbeute: 1.62 g (3.4 mmol; 76% d.Th.).

### Charakterisierung

Elementaranalyse:

$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pd}_1$  (MG=476.9)

|      | %C    | %H   | %P    | %Pd   |
|------|-------|------|-------|-------|
| ber. | 55.40 | 9.30 | 12.99 | 22.31 |
| gef. | 55.10 | 9.18 | 12.96 | 22.18 |

IR(KBr;  $-45^\circ\text{C}$ ):

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ :  $1591 \text{ cm}^{-1}$

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-50^\circ\text{C}$ ):

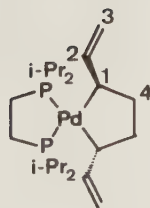
$\delta(\text{cis-23b}) = 57.1$  (25%)

$\delta(\text{trans-23b}) = 56.0$  (75%)

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $d_8$ -THF;  $-30^\circ\text{C}$ ):

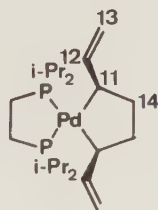
trans-23b(75%)

| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{\text{PC}} + J_{\text{P}^-\text{C}}$ |
|-----|---------------|-------|------------------------------------------|
| 1   | 51.8          | d     | 76.3                                     |
| 2   | 149.5         | d     | 5.6                                      |
| 3   | 99.4          | t     | 10.2                                     |
| 4   | 35.9          | t     |                                          |



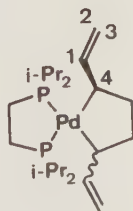
cis-23b(25%)

| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{\text{PC}} + J_{\text{P}^-\text{C}}$ |
|-----|---------------|-------|------------------------------------------|
| 11  | 51.3          | d     | 75.3                                     |
| 12  | 149.3         | d     | 5.1                                      |
| 13  | 99.1          | t     | 10.2                                     |
| 14  | 36.6          | t     |                                          |



$^1\text{H}$ -NMR(80 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-40^\circ\text{C}$ ):

| H-n | $\delta$ /ppm | Mult. |
|-----|---------------|-------|
| 1   | 6.89          | m     |
| 2   | 4.89          | (br.) |
| 3   | 5.10          | (br.) |
| 4   | 3.88          | (br.) |



### 5.7.3. Alternative Darstellungen

a) 282 mg (590  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18c in 30 ml Ether wurde bei  $-35^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 580  $\mu\text{mol}$  dmpe in 10 ml Ether versetzt. Die gelbe Lösung trübte sich rasch und wurde noch 6 h bei  $-35^\circ\text{C}$  gerührt. Bei dieser Temperatur engte man vollständig ein.  $^{31}\text{P}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch wurden ausschließlich freies  $\text{PPh}_3$  und  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  23a nachgewiesen.

Analog erhielt man  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  23a, indem man  $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18b oder den entsprechenden Triisopropylphosphankomplex 18a verwendete und wie unter a) beschrieben verfuhr. Alle Umsetzungen verliefen quantitativ.

b) Zu 797 mg (1.52 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  18d in 50 ml Ether wurden bei  $-35^\circ\text{C}$  250  $\mu\text{l}$  (229 mg; 1.52 mmol) dmpe zugegeben. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel bei  $-35^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig abgezogen. Eine Lösung des Rohproduktes in  $d_8$ -Toluol wurde bei  $-70^\circ\text{C}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

- |               |                                         |                    |                        |
|---------------|-----------------------------------------|--------------------|------------------------|
| 1) AB-System: | $\delta_A = 16.9;$                      | $\delta_B = 11.1;$ | $J_{\text{PP}} = 13.4$ |
| 2) AB-System: | $\delta_A = 12.3;$                      | $\delta_B = 11.3;$ | $J_{\text{PP}} = 12.5$ |
| 3) Singulett: | $\delta = 7.5$ (freies $\text{PCy}_3$ ) |                    |                        |

Die Integration der drei Verbindungen lieferte das exakte Verhältnis 1 : 1 : 1.

c) 111 mg (220  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$  - als Isomeren-  
gemisch 2,6-21d und 2,7-21d - wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  in 30 ml  
Ether aufgenommen und eine Lösung von 33 mg (220  $\mu\text{mol}$ ) dmpe  
in 4 ml Ether zugegeben. Bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde 4 h gerührt, dann  
bei  $-30^\circ\text{C}$  das Lösungsmittel i.Vak. vollständig abgezogen.

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-80^\circ\text{C}$ ):

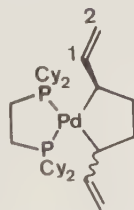
- |               |                     |                          |                        |
|---------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| 1) AB-System: | $\delta_A = 17.5$ ; | $\delta_B = 11.6$ ;      | $J_{\text{PP}} = 14.0$ |
| 2) AB-System: | $\delta_A = 13.9$ ; | $\delta_B = 11.9$ ;      | $J_{\text{PP}} = 13.4$ |
| 3) Singulett: | $\delta = 13.6$     |                          |                        |
| 4) Singulett: | $\delta = 12.7$     |                          |                        |
| 5) Singulett: | $\delta = 8.7$      | (freies $\text{PPh}_3$ ) |                        |

Die Integration lieferte für das Verhältnis (Summe 1 bis 4)  
zu 5)) exakt den Wert 2 : 1.

d) 280 mg (0.96 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  21e wurden bei  
 $-40^\circ\text{C}$  in 45 ml Ether aufgenommen. Bei dieser Temperatur  
tropfte man eine Lösung von 407 mg (0.96 mmol) dcpe in  
15 ml Ether zu. Nach 3.5 h wurde das Lösungsmittel bei  
 $-30^\circ\text{C}$  i.Vak. vollständig abgezogen.

$^1\text{H}$ -NMR(80 MHz;  $d_8$ -THF;  $-40^\circ\text{C}$ ):

| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. |
|-----|---------------------|-------|
| 1   | 6.48                | m     |
| 2   | 4.5                 | m     |

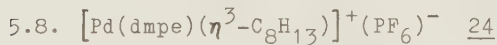


$^{31}\text{P-NMR}$  (32.4 MHz;  $d_8\text{-THF}$ ;  $-80^\circ\text{C}$ ):

$$\delta = 49.8/50.7 \text{ (97 : 3)}$$

Thermolyse:

200 mg des getrockneten Produktes wurden 30 min bei  $+45^\circ\text{C}$  gehalten. Alle flüchtigen Bestandteile wurden umkondensiert und durch Gasanalyse (vergl. 5.3.) untersucht. Man fand ausschließlich 1,3-Butadien.



Darstellung

1 g (2.7 mmol) dmpe-1.4-Divinylpalladacyclopentan wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  in 40 ml Ether gelöst. 2 ml Essigsäure (bzw. DOAc) wurden zupipettiert und das Reaktionsgemisch 30 min bei  $-30^\circ\text{C}$  und 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die etherische Lösung wurde 3-mal mit je 10 ml luftfreiem Wasser extrahiert und die gesammelten wäßrigen Phasen mit einer Lösung von 2 g (12.3 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml luftfreiem Wasser versetzt. Der entstandene blaßgelbe Niederschlag wurde 3-mal mit je 10 ml Wasser gewaschen und 36 h bei Raumtemperatur i.HV. getrocknet. Ausbeute: 1.26 g (2.5 mmol; 91% a.Th.).

# C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{29}F_6P_3Pd_1$  (MG=510.7)

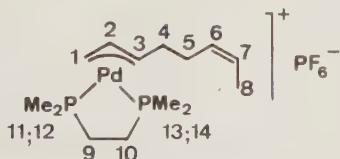
|      | %C    | %H   | %Pd   | %P    | %F    |
|------|-------|------|-------|-------|-------|
| ber. | 32.93 | 5.72 | 20.83 | 18.19 | 22.32 |
| gef. | 33.00 | 5.65 | 20.74 | 17.98 | 22.47 |

$^{31}P$ -NMR(32.4 MHz;  $d_6$ -Aceton;  $+40^{\circ}C$ ):

AB-System:  $\delta_A = 29.2$ ;  $\delta_B = 25.5$ ;  $J_{PP} = 34.2$  Hz  
 $\delta(PF_6) = -145.6$  (Septett)

IR(KBr;  $-45^{\circ}C$ ):  $\nu_{C=C}: 1655\text{ cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{allyl}}: 1518\text{ cm}^{-1}$

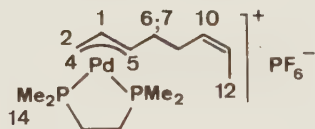
$^{13}C$ -NMR(75.5 MHz;  $d_6$ -Aceton;  $+40^{\circ}C$ ):



| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $J_{PC}$ /Hz | $^1J_{CH}$ /Hz |
|-----|---------------|-------|--------------|----------------|
| 1   | 62.0          | t     | 4.2/29.2     | $160 \pm 2$    |
| 2   | 122.3         | d     | 5.9/5.9      | $158 \pm 3$    |
| 3   | 92.3          | d     | 5.2/30.3     | $150 \pm 3$    |
| 4   | 30.0          | t     | 5.9/8.0      |                |
| 5   | 33.3          | t     | 2.9          | $128 \pm 3$    |

|       |       |   |             |
|-------|-------|---|-------------|
| 6     | 128.8 | d | 155 $\pm$ 3 |
| 7     | 125.6 | d | 155 $\pm$ 3 |
| 8     | 13.0  | q | 128 $\pm$ 4 |
| 9     | 28.6  | t | 13.1/33.5   |
| 10    | 28.5  | t | 13.2/33.0   |
| 11/14 | 14.7  | q | 25.2        |
|       | 14.0  | q | 25.7        |
|       | 12.8  | q | 24.5        |
|       | 11.7  | q | 24.6        |

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz;  $\text{d}_6\text{-Aceton}$ ;  $+40^\circ\text{C}$ ):



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                                  |
|-----|---------------------|-------|------------------------------------------------------------------|
| 1   | 5.40                | dt    | $J_{1,2}=7.5$ ; $J_{1,4}=13.4$ ; $J_{1,5}=12.9$<br>$J_{1,P}=0$ . |
| 2   | 4.36                | t     | $J_{2,4}=1.7$ ; $J_{2,P}=6.5$                                    |
| 4   | 2.79                | t     | $J_{4,5}=1.2$ ; $J_{4,P}=10.0/1.5$                               |
| 5   | 4.03                | m     | $J_{5,6}=4.2$ ; $J_{5,7}=8.8$ ; $J_{5,P}=9.4$                    |
| 10  | 5.49                | m     |                                                                  |
| 14  | 1.77                |       | $J_{14,P}=10.2/10.9/0.7/1.0$                                     |
|     | 1.74                |       |                                                                  |
|     | 1.70                |       |                                                                  |
|     | 1.59                |       |                                                                  |

5.9.  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  33

Darstellung

3.1 g (5.4 mmol) Bis(dibenzylidenacetone)Palladium(0) wurden in 450 ml Ether suspendiert. 380 ml flüssiges Butadien ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde 1.5 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gehalten und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert. Die klare gelbe Lösung wurde bei Temperaturen unterhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  i.Vak. vollständig eingeeengt. Zum verbleibenden hellgelben Feststoff wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  250 ml Pentan gegeben und die Suspension 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde bei  $-40^{\circ}\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur vollständig i.Vak. abgezogen. Das Produkt wurde in 60 ml Pentan suspendiert, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  i.Vak. vollständig eingeeengt und der hellgelbe Feststoff bei dieser Temperatur 1 d i.HV. getrocknet. Ausbeute: 465 mg (1.7 mmol; 32% d.Th.).

Die Herstellung von  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  gelang außerdem durch Reaktion von Butadien mit  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{dba})]^{68)}$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3(\text{CHCl}_3)]$  oder  $[\text{Pd}_3(\text{tbaa})_3]^{69)}$ . Diese Substrate, deren Darstellung präparativ aufwendiger ist als die von  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , boten in bezug auf Ausbeute und Aufarbeitung keine Vorteile.

# C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $C_{12}H_{18}Pd_1$  (268.7)

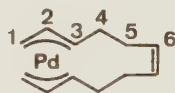
|      | %C    | %H   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 53.65 | 6.75 | 39.60 |
| gef. | 53.77 | 6.82 | 39.43 |

IR(KBr; -35°C):  $\nu_{\text{allyl}}$ : 1511  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{C=C(\text{cis})}$ : 1650  $\text{cm}^{-1}$

$^{13}\text{C}$ -NMR: a) (75.5 MHz;  $d_8$ -Toluol; -30°C):

| C-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$ |
|-----|---------------------|-------|-----------------------------|
| 1   | 46.6                | t     | $157 \pm 1$                 |
| 2   | 115.1               | d     | $152 \pm 1$                 |
| 3   | 82.1                | d     | $150 \pm 1$                 |
| 4/5 | 33.1                | t     | $124 \pm 1$                 |
|     | 31.7                | t     | $125 \pm 1$                 |
| 6   | 130.7               | d     | $152 \pm 2$                 |

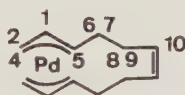


b) Verhalten bei anderen Temperaturen (alle Werte gelten für  $d_8$ -THF als Solvens);  $\delta/\text{ppm}$ :

|     | -100°C (alle<br>Signale scharf) | -80°C (alle<br>Signale breit) | -55°C | -30°C |
|-----|---------------------------------|-------------------------------|-------|-------|
| C-n |                                 |                               |       |       |
| 1   | 47.7 / 46.8                     | 47.4 / 46.7                   | 46.8  | 46.6  |
| 2   | 115.9 / 114.4                   | 115.8 / 114.4                 | 115.1 | 115.1 |
| 3   | 83.1 / 80.1                     | 83.2 / 80.2                   | 81.9  | 82.1  |

| C-n | -100°C (alle<br>Signale scharf) | -80°C (alle<br>Signale breit) | -55°C        | -30°C        |
|-----|---------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|
| 4/5 | 34.9 / 33.4<br>32.6 / 28.5      | 35.0 / 33.3<br>32.8 / 28.6    | 33.1<br>31.6 | 33.1<br>31.7 |
| 6   | 131.1 / 130.2                   | 131.1 / 130.3                 | 130.7        | 130.7        |

$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz}; \text{CDCl}_3; -30^\circ\text{C}):$



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                 |
|-----|---------------------|-------|-------------------------------------------------|
| 1   | 4.88                | dt    | $J_{1,2}=7.3; J_{1,4}=13.0;$<br>$J_{1,5}=12.4$  |
| 2   | 3.79                | d     |                                                 |
| 4   | 2.01                | d     |                                                 |
| 5   | 3.48                | m     | $J_{5,6}=4.4; J_{5,7}=10.8$                     |
| 6/7 | 2.55                | m     | $J_{6,7}=-13.8; J_{6,8}=3.0;$<br>$J_{6,9}=10.4$ |
|     | 1.84                | m     | $J_{7,8}=7.2; J_{7,9}=2.8$                      |
| 8/9 | 2.39                | m     | $J_{8,9}=-13.0; J_{8,10}=4.7$                   |
|     | 2.22                | m     | $J_{9,10}=7.6$                                  |
| 10  | 5.44                |       | $J_{10,10'}=10.0$                               |

MS:  $T_{\text{Verd.}} = 40^\circ\text{C}$

$m/z$  : 268 ( $\text{M}^+$ ); 214 ( $\text{M}^+ - \text{Butadien}$ ); 160 ( $\text{M}^+ - 2 \text{ Butadien}$ );  
106 ( $\text{M}^+ - 3 \text{ Butadien} = \text{Pd}$ ).

## R e a k t i o n e n

### a) Hydrierung:

Die Hydrierung nach 5.3. lieferte quantitativ n-Dodekan.

### b) Verdrängung mit Triphenylphosphan: (nach 5.3.)

Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert. Durch GC-MS-Kopplung konnte ein Gemisch von elf  $C_{12}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden, deren Hydrierung ausschließlich n-Dodekan ergab. Der Destillationsrückstand enthielt ausschließlich  $[Pd(PPh_3)_4]$ .

### c) Verdrängung mit CO:

Die CO-Verdrängung nach 5.3. führte zum gleichen Ergebnis wie unter b) beschrieben: Gaschromatographisch wurde ein Gemisch linearer  $C_{12}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, deren Hydrierung ausschließlich n-Dodekan ergab. Der Rückstand bestand aus elementarem Pd.

### d) Thermolyse:

150 mg  $[Pd(\eta^3, \eta^3-C_{12}H_{18})]$  werden 2 h bei Raumtemperatur gehalten. Die flüchtigen Bestandteile wurden i.HV. umkondensiert. Gaschromatographisch ließ sich ein Gemisch linearer  $C_{12}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffe nachweisen.

5.10.  $[\text{Pd}\{\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PR}_2\}(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ -Komplexe

5.10.1.  $[\text{Pd}(\text{dcpe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  37a

D a r s t e l l u n g

Bei  $-40^\circ\text{C}$  wurden 149 mg (0.55 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  in 50 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden 234 mg (0.55 mmol) dcpe zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Bei dieser Temperatur wurde das Solvens i.Vak. vollständig abgezogen und das Produkt über Nacht i.HV. getrocknet. Ausbeute: 380 mg (0.55 mmol; quantitativ).

C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{Pd}_1$  (MG=691.3)

|      | %C    | %H   | %P   | %Pd   |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 66.02 | 9.62 | 8.96 | 15.39 |
| gef. | 66.16 | 9.78 | 8.83 | 15.28 |

$^{31}\text{P}$ -NMR: a) (32.4 MHz;  $\text{d}_8$ -Toluol;  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 50.1$   
 b) (32.4 MHz;  $\text{d}_8$ -THF;  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 51.7$

IR(KBr;  $-45^\circ\text{C}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} : 1630 \text{ cm}^{-1}$

R e a k t i o n e n

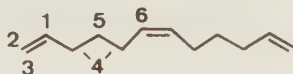
a) HCl-Verdrängung:

200 mg  $[\text{Pd}(\text{dcpe})(\eta^1, \eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 7 ml

einer gesättigten Lösung von HCl in Ether versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. HCl/Ether wurden bei RT i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wird bei 120°C i.Vak. destilliert. Man isolierte einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit.

MS: m/z = 164 Molekülpeak für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (Die Hydrierung ergab n-Dodekan)

<sup>1</sup>H-NMR(80MHz; CDCl<sub>3</sub>; +40°C):



| H-n   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| δ/ppm | 5.76 | 4.94 | 4.97 | 1.95 | 1.34 | 5.37 |

b) Verdrängung mit PPh<sub>3</sub>:

Die Verdrängung (nach 5.3.) ergab ein Gemisch von fünf C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen, deren Hydrierung ausschließlich n-Dodekan lieferte.

c) Thermolyse:

100 mg [Pd(dcpe)(η<sup>1</sup>,η<sup>1</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] wurden 3 h bei Raumtemperatur gehalten. Die flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. umkondensiert. Gaschromatographisch wurde ein Gemisch linearer C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

5.10.2.  $[\text{Pd}(\text{dmpe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  37b

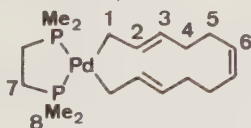
Darstellung

Zu 582 mg (1.97 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  in 50 ml Ether wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb 3 h 295 mg (320  $\mu\text{l}$ ; 1.97 mmol) dmpe in 22 ml Ether zugetropft und die Lösung über Nacht bei  $-78^\circ\text{C}$  gehalten. Der entstandene weiße Niederschlag wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert und bei dieser Temperatur i.HV. getrocknet. Ausbeute: 680 mg (1.62 mmol; 83% d.Th.).

Charakterisierung

|                                        |                                                            |                 |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| <u><math>^{31}\text{P}</math>-NMR:</u> | a) (32.4 MHz; $\text{d}_8$ -THF; $-80^\circ\text{C}$ ):    | $\delta = 19.7$ |
|                                        | b) (32.4 MHz; $\text{d}_8$ -THF; $-40^\circ\text{C}$ ):    | $\delta = 18.8$ |
|                                        | c) (32.4 MHz; $\text{d}_8$ -Toluol; $-50^\circ\text{C}$ ): | $\delta = 15.9$ |

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $\text{d}_8$ -THF;  $-30^\circ\text{C}$ ):

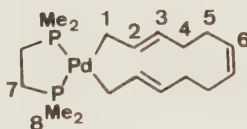


| C-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | $^1J_{\text{CH}}$ |
|-----|---------------------|-------|-------------------|
| 1   | 28.6                | t     |                   |
| 2   | 138.3               | d     | $143 \pm 2$       |
| 3   | 114.9               | d     | $148 \pm 2$       |
| 4   | 33.4                | t     | $124 \pm 1$       |

|   |       |   |             |
|---|-------|---|-------------|
| 5 | 28.9  | t | $125 \pm 2$ |
| 6 | 131.3 | d | $150 \pm 2$ |
| 7 | 11.9  | q | $128 \pm 2$ |
| 8 | 27.9  | t |             |

| C-n | $J_{PC}$             | $J_{PC} + J_{PC'}$ |
|-----|----------------------|--------------------|
| 1   | $\pm 97.7 / \mp 7.6$ | 90.10              |
| 8   |                      | 44.25              |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz;  $d_8$ -Toluol;  $-40^\circ\text{C}$ ):



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                |
|-----|---------------------|-------|--------------------------------|
| 1   | 2.71                | d     | $J_{1,2}=8.7$ ; $J_{1,P}=18.2$ |
| 2   | 6.10                | dt    | $J_{2,3}=14.9$                 |
| 3   | 5.63                | m     | $J_{3,4}=5.9$                  |
| 4/5 | 2.46                | (br.) |                                |
|     | 2.46                | (br.) | $J_{5,6}=4.3$                  |
| 6   | 5.49                | (br.) | $J_{6,6'}=10.7$                |
| 7   | 0.68                | d     | $J_{7,P}=15.6$                 |
| 8   | 0.81                | d     | $J_{8,P}=7.9$                  |

### R e a k t i o n e n

#### Verdrängung mit HCl:

Die Verdrängung (nach 5.10.1.) lieferte ausschließlich cis-1,6,11-Dodekatrien.

5.10.3.  $[\text{Pd}(\text{dippe})(\eta^1, \eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  37c

Darstellung

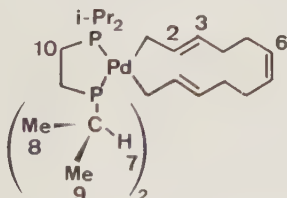
8.9 mg (31.2  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  in 5 ml Ether wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 10.8 mg (31.2  $\mu\text{mol}$ ) dippe in 5 ml Ether versetzt und über Nacht bei  $-32^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  in 0.7 ml  $\text{d}_8\text{-THF}$  aufgenommen und spektroskopisch charakterisiert.

Charakterisierung

$^{31}\text{P}$ -NMR(32.4 MHz;  $\text{d}_8\text{-THF}$ ;  $-80^\circ\text{C}$ ):

$\delta = 58.8$

$^1\text{H}$ -NMR(400 MHz;  $\text{d}_8\text{THF}$ ;  $-30^\circ\text{C}$ ):



| H-n | $\delta/\text{ppm}$ | Mult. | Koppl.Konst./Hz                               |
|-----|---------------------|-------|-----------------------------------------------|
| 2   | 5.79                | dt    |                                               |
| 3   | 5.02                | m     |                                               |
| 6   | 5.05                | m     |                                               |
| 7   | 2.23                | sept. | $J_{7,8}=7.2$ ; $J_{7,9}=6.9$ ; $J_{7,P}=7.7$ |
| 8   | 1.18                |       | $J_{8,P}=15.1$                                |
| 9   | 1.14                |       | $J_{9,P}=12.3$                                |
| 10  | 1.66                |       |                                               |

5.11.  $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_2(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  31

D a r s t e l l u n g

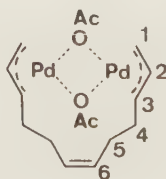
1.82 g (4.4 mmol)  $\eta^3$ -Allyl-Palladiumacetat<sup>70)</sup> wurden in 70 ml Benzol aufgenommen. Man gab 50 ml flüssiges Butadien ( $-40^\circ\text{C}$ ) zu und ließ die gelbe Lösung 19 h bei Raumtemperatur rühren. Man engte bei Raumtemperatur i.Vak. vollständig ein, suspendierte das Rohprodukt in 50 ml Pentan und filtrierte über eine D4-Fritte. Das Produkt, ein hellgraues Pulver, wurde mit 50 ml Pentan gewaschen und i.ÖV. getrocknet. Ausbeute: 1.6 g (73% d.Th.).

C h a r a k t e r i s i e r u n g

Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Pd}_2$  (MG=493.2)

|      | %C    | %H   | %Pd   |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 38.97 | 4.91 | 43.15 |
| gef. | 38.94 | 5.00 | 43.04 |

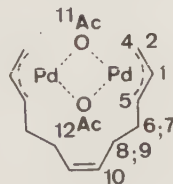
$^{13}\text{C}$ -NMR(75.5 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $0^\circ\text{C}$ ):



| C-n | $\delta$ /ppm | Mult. | $^1J_{CH}$   |
|-----|---------------|-------|--------------|
| 1   | 52.26         | t     | 156.7; 160.7 |
| 2   | 109.47        | d     | 161.7        |
| 3   | 77.31         | d     | 151 $\pm$ 2  |
| 4   | 30.27         | t     | 128 $\pm$ 2  |
| 5   | 24.75         | t     | 128 $\pm$ 2  |
| 6   | 131.33        | d     | 152 $\pm$ 2  |

$^1H$ -NMR(400MHz;  $CDCl_3$ ; +20°C):

| H-n | $\delta$ /ppm | Mult. | Koppl.Konst./Hz                                    |
|-----|---------------|-------|----------------------------------------------------|
| 1   | 5.49          | dt    | $J_{1,2}=6.4$ ; $J_{1,4}=11.6$ ;<br>$J_{1,5}=11.0$ |
| 2   | 3.71          | d     |                                                    |
| 4   | 2.44          | d     |                                                    |
| 5   | 3.45          | t     | $J_{5,6}=10.3$ ; $J_{5,7}=1.9$                     |
| 6/7 | 1.83          | t     | $J_{6,7}=-16.0$                                    |
|     | 1.38          | t     |                                                    |
| 8/9 | 2.50          | m     |                                                    |
|     | 2.08          | m     |                                                    |
| 10  | 5.36          | d     | $J_{10,10a}$ : ca. 10.                             |
| 11  | 2.04          | s     |                                                    |
| 12  | 2.01          | s     |                                                    |



MS:  $T_{\text{Verd.}} = 170^{\circ}\text{C}$

$m/z$  : 492 ( $M^{+}$ ); 433 ( $M^{+} - \text{CH}_3\text{CO}_2$ ); 373 ( $M^{+} - \text{CH}_3\text{CO}_2 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ );  
268 ( $M^{+} - \text{Pd}(\text{OAc})_2 = \text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})$ ).

Literaturverzeichnis

- 1) Tsuji, J.  
"Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer,  
Berlin 1980
- 2) Keim, W.; Behr, A.; Röper, M.  
"Comprehensive Organomet. Chemistry", Vol. 8, Wilkinson, G.  
(Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1982, S. 371ff
- 3) Tsuji, J. in:  
"Advances in Organometallic Chemistry", Vol. 17, Stone, F. G. A.;  
West, R. (Hrsg.), Academic Press, New York 1979, S. 141ff
- 4) Baker, R.  
Chemical Reviews 1973, 73, 487
- 5) Maitlis, P. M.  
"The Organic Chemistry of Palladium", Vol. 2, Academic Press,  
New York 1971
- 6) Smutny, E. J.  
J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6793
- 7) Takahashi, S.; Shibano, T.; Hagihara, N.  
Tetr. Lett. 1967, 26, 2451
- 8) Neilan, J. P.; Laine, R. M.; Cortese, N.; Heck, R. F.  
J. Org. Chem. 1976, 41, 3455
- 9) Keim, W.; Kurtz, K. R.; Röper, M.  
J. Molec. Cat. 1983, 20, 129
- 10) Tsuji, J.  
Topics in Current Chemistry 1980, 91, 27  
  
Tsuji, J. in:  
Tsutsui, M.; Ishii, Y.; Yaozeng, H.  
"Fundamental Research in Organometallic Chemistry",  
Van Nostrand Reinhold Company 1982, S. 305ff.  
  
Tsuji, J.  
"Annals of the New York Academy of Sciences", Vol. 333,  
New York 1980, S. 250ff.
- 11) Keim, W. in:  
"Transition Metals in Homogeneous Catalysis", Schrauzer, G.  
(Hrsg.), M. Dekker, New York 1971, S. 59ff
- 12) Smutny, E. J. in:  
"Annals of the New York Academy of Sciences", Vol. 214,  
Rylander, P. N. (Hrsg.), New York 1973, S. 125ff
- 13) Masters, C.  
"Homogeneous Transition-metal Catalysis - a gentle art",  
Chapman and Hall, London 1981

- 14) Wilke,G.; Bogdanovic,B.; Hardt,P.; Heimbach,P.; Keim,W.;  
Kröner,M.; Oberkirch,W.; Tanaka,K.; Steinrücke,E.;  
Walter,D.; Zimmermann,H.  
Angew.Chem. 1966, 78, 157
- 15) Jolly,P.W. in:  
"Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol.6u.8, Wilkinson,G.  
(Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1982
- 16) Jolly,P.W.; Wilke,G.  
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol.1u.2, Academic Press,  
New York 1974/1975
- 17) Schick,K.-P.  
Dissertation, Bochum 1982  
  
Döhring,A.; Jolly,P.W.; Mynott,R.; Schick,K.-P.; Wilke,G.  
Z.Naturforsch. 1981, 36b, 1198
- 18) Pittman,C.U.; Wuu,S.K.; Jacobsen,S.E.  
J.Cat. 1976, 44, 87
- 19) Keim,W.  
Dissertation, Aachen 1963
- 20) Medema,D.; van Helden,R.  
Recueil 1971, 90, 324
- 21) Astakhova,A.S.; Berenblyum,A.S.; Korableva,L.G.;  
Lavrentev,I.P.; Rogachev,B.G.; Khidekel,M.L.  
Bull.Acad.Sci.USSR 1971, 1276
- 22) Bogdanovic,B.; Borner,P.; Breil,H.; Hardt,P.; Heimbach,P.;  
Herrmann,G.; Kaminsky,H.-J.; Keim,W.; Kröner,M.; Müller,H.;  
Müller,E.W.; Oberkirch,W.; Schneider,J.; Stedefeder,J.;  
Tanaka,K.; Weyer,K.; Wilke,G.  
Angew.Chem. 1963, 75, 10
- 23) Ohno,K.; Mitsuyasu,T.; Tsuji,J.  
Tetr.Lett. 1971, 67  
  
Ohno,K.; Tsuji,J.  
Chem.Comm. 1971, 247
- 24) Ohno,K.; Mitsuyasu,T.; Tsuji,J.  
Tetrahedron 1972, 28, 3705
- 25) Tsuji,J.  
Acc.Chem.Res. 1973, 6, 8
- 26) Tolman,C.A.; Faller,J.W. in:  
"Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes",  
Pignolet,L.H.(Hrsg.), Plenum Press, New York 1983, S.13ff

Collman, J.P.; Hegedus, C.S.  
"Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"  
University Science Books, Mill Valley-California 1980

Parshall, G.W.  
"Homogeneous Catalysis", Wiley, New York 1980

- 27) Atkins, P.W.  
"Physical Chemistry", 2nd ed., W.H. Freeman & Co.  
San Francisco 1982
- 28) Günther, H.  
"NMR-Spektroskopie", Thieme, Stuttgart 1983
- 29) Trinh, H.  
Dissertation, Bochum 1981
- 30) Rasper, B.  
Dissertation, Bochum 1984
- 31) Benn, R.; Schroth, G.  
Org. Magn. Res. 1981, 14, 435
- 32) Benn, R.; Büsemeier, B.; Holle, S.; Jolly, P.W.; Mynott, R.;  
Tkatchenko, I.; Wilke, G.  
J. Organomet. Chem. 1984 (im Druck)
- 33) Beger, J.; Duschek, C.; Reichel, H.  
Journal f. prakt. Chemie 1973, 315, 1077
- 34) Chappell, S.D.; Cole-Hamilton, D.J.  
Polyhedron 1982, 1, 739
- 35) Büch, H.M.  
Dissertation, Kaiserslautern 1982  
  
Büch, H.M.; Binger, P.; Benn, R.; Krüger, C.; Rufinska, A.  
Angew. Chem. 1983, 95, 814
- 36) Barker, G.K.; Green, M.; Howard, J.A.K.; Spencer, J.L.  
Stone, F.G.A.  
J.C.S. Dalton 1978, 1839
- 37) Joswig, T.  
Dissertation Bochum 1984
- 38) Mynott, R.  
private Mitteilung
- 39) Doddrell, D.M.; Pegg, D.T.; Bendal, M.R.  
J. Magn. 1982, 48, 323  
  
Pegg, D.T.; Doddrell, D.M.; Bendal, M.R.  
J. Chem. Phys. 1982, 77, 2745
- 40) Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Murtas, S.  
J. Chem. Soc. Dalton 1980, 1633

- Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.  
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1978, 735
- 41) Foley, P.; Whitesides, G.M.  
J.Am.Chem.Soc. 1979, 101, 2732
- Young, G.B.; Whitesides, G.M.  
J.Am.Chem.Soc. 1978, 100, 5808
- McDermott, J.X.; White, J.F.; Whitesides, G.M.  
J.Am.Chem.Soc. 1976, 98, 6521
- 42) Grubbs, R.H.; Miyashita, A.; Liu, M.I.M.; Burk, P.L.  
J.Am.Chem.Soc. 1977, 99, 3863
- 43) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.  
"Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen  
mit spektroskopischen Methoden", Springer, Berlin 1981
- 44) Henc, B.; Jolly, P.W.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, R.;  
Mynott, R.; Schroth, G.; Seevogel, K.; Sekutowski, J.C.;  
Krüger, C.  
J.Organomet.Chem. 1980, 191, 425
- 45) Dietrich, H.; Uttech, R.  
Naturwissenschaften 1963, 50, 613
- Uttech, R.; Dietrich, H.  
Z.Kristallogr. 1965, 122, 60
- 46) Barnett, B.L.; Krüger, C.; Tsay, Y.H.  
Angew.Chem. 1972, 84, 121
- 47) Henc, B.; Jolly, P.W.; Salz, R.; Stobbe, S.; Wilke, G.;  
Benn, R.; Mynott, R.; Seevogel, K.; Goddard, R.; Krüger, C.  
J.Organomet.Chem. 1980, 191, 449
- 48) Bönnemann, H.; Bogdanovic, B.; Schomburg, G.; Wilke, G.  
Proc 4th Int.Conf.Organometal.Chem., Bristol 1969, J<sub>4</sub>
- Uvalic, D.  
Dissertation, Universität Bochum, 1969
- 49) Bogdanovic, B.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Wilke, G.;  
Hoffmann, E.G.; Brandt, J.  
Liebigs Ann. Chem. 1969, 727, 143
- 50) Dobson, J.E.; Remick, R.J.; Wilburn, B.E.; Skell, P.S.  
Inorg.Synth. 1979, 19, 80
- 51) Jolly, P.W.; Mynott, R. in:  
"Advances in Organometallic Chemistry", Vol.19,  
Academic Press, New York 1981
- 52) Lydon, J.E.; Nicholson, J.K.; Shaw, B.L.; Truter, M.R.  
Proc.Chem.Soc. 1964, 421

- 53) Gausing,W.; Wilke,G.  
Angew.Chem. 1981, 93, 2
- 54) Medema,D.; van Helden,R.  
Recueil 1971, 90, 304
- 55) Beckenbaugh,W.M.; Wilson,S.R.; Loeffler,P.A.  
Tetr.Lett. 1972, 47, 4821
- 56) McDermott,J.X.; White,J.F.; Whitesides,G.M.  
J.Am.Chem.Soc. 1973, 95, 4451
- 57) Shriver,D.F. "The Manipulation of Air-sensitive Compounds"  
McGraw-Hill, New York 1969
- 58) Kosolapoff,G.M.; Maier,L. "Organic Phosphorus Compounds", Vol.1  
Wiley, New York 1972, S.1-287
- 59) Issleib,K.; Brack,A.  
Z.Anorg.Chem. 1977, 277, 258
- 60) Wolfsberger,W.; Schmidbauer,H.  
Syn.React.Inorg.Metal-org.Chem. 1974, 4, 149
- 61) Issleib,K.; Döll,G.  
Chem.Ber. 1963, 96, 1544
- 62) Org.Synth. C.V.II S.167
- 63) Kharasch,M.S.; Fuchs,C.F.  
J.Org.Chem. 1944, 9, 364
- 64) Tatsumo,Y.; Yoshida,T.  
Inorg.Synth. 1979, 19, 220
- 65) Takahashi,Y.; Ito,T.; Sakai,S.; Ishii,Y.  
J.C.S. Chem.Comm.D 1970, 1065
- 66) Bönnemann,H.; Bogdanovic<sup>^</sup>,B.; Brinkmann,R.; He,D.; Spliethoff,B.  
Angew.Chem 1983, 95, 749
- 67) Henneberg,D.; Weimann,B.; Ziegler,E.  
Chromatographia 1974, 7, 483
- 68) Pierpont,C.G.; Buchanan,R.M.; Downs,H.H.  
J.Organomet.Chem. 1977,124, 103
- 69) Ishii,Y.; Hasegawa,S.; Kimura,S.; Itoh,K.  
J.Organomet.Chem. 1974, 73, 411
- 70) Robinson,S.D.; Shaw,B.L.  
J.Organomet.Chem. 1965, 3, 367



## Lebenslauf

Dipl.-Chem.  
Gilbert Schenker  
Hermann-Rotthäuser-Str.31  
4300 Essen 14  
(0201) 534425

### Persönliche Daten

|                     |                                                                             |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| geboren             | 22.9.1955                                                                   |
| in                  | Gmunden (Österreich)                                                        |
| Eltern              | Andreas Schenker, Schreiner-<br>meister, und Ellen Schenker,<br>geb. Müller |
| Staatsangehörigkeit | deutsch                                                                     |
| Konfession          | römisch-katholisch                                                          |
| Familienstand       | verheiratet                                                                 |
| Ehefrau             | Ingeborg Schenker, geb. Konen                                               |
| Wehrdienst          | Grundwehrdienst 1975-1976 beim<br>Flugabwehrbataillon 7 in Borken           |

### Ausbildungsdaten

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Schulausbildung | 1962-1966 Goethe Volksschule Herten<br>1966-1975 Städt.Gymnasium Herten;<br>Abschluß: Abitur                                                                                                                                                                                                                            |
| Studium         | Studium der Chemie an der<br>Ruhr-Universität Bochum<br>1976-1978 Grundstudium<br>1978-1981 Hauptstudium<br>1981-1982 Diplomarbeit über "Reaktionen<br>geminaler Dihalogocyclobutane mit<br>Alkylolithium" bei Dr.U.H.Brinker<br>am Lehrstuhl für Organische<br>Chemie II (Prof.Dr.W.Kirmse)<br>Studienabschluß: Diplom |
| Promotion       | seit März Dissertation über "Modellkomplexe<br>1982 für Zwischenstufen Palladium-<br>katalysierter Reaktionen des<br>Butadiens und Isoprens" am<br>Max-Planck-Institut für Kohlen-<br>forschung in Mülheim a. d. Ruhr<br>bei Dr.P.W.Jolly                                                                               |





